

doi:10.13745/j.esf.2014.06.018

地外有机化合物

杨 晶^{1,2,4}, 林杨挺^{2,*}, 欧阳自远³

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640
2. 中国科学院 地球与行星物理重点实验室; 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029
3. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002
4. 中国科学院大学, 北京 100049

YANG Jing^{1,2,4}, LIN Yangting^{2,*}, OUYANG Ziyuan³

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. Key Laboratory of Earth and Planetary Physics; Chinese Academy of Sciences; Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

YANG Jing, LIN Yangting, OUYANG Ziyuan. Extraterrestrial organic compounds. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(6): 165-187

Abstract: The organic compounds in chondrites were originated from the interstellar media, and they were precursor components of the solar nebula. The organic compounds incorporated with other material into asteroids and planets by accretion processes. In the parent bodies of meteorites, organic compounds underwent various degrees of aqueous alteration and thermal metamorphism. Regardless of their abiogenic origin, extraterrestrial organic matter is very complex, consisting mainly of kerogen-like insoluble macromolecular materials with less abundant soluble organic material (SOM). Most of the SOM have identical counterparts in the terrestrial biosphere, but the former has distinct isotopic compositions of C, H and N, the critical evidence for their extraterrestrial origins. The irradiation of cosmic rays and UV light in the nebula and the secondary processes (e. g., aqueous alteration and thermal metamorphism) in meteorite parent bodies are the main contributions to the evolution of the organic matter. The extraterrestrial organic compounds have probably played a critical role in the origins of life. Meanwhile, Mars exploration has showed that at least the paleoclimate on Mars was favorable for the existence of microbes. In addition, several hints for past biotic processes were found in Martian meteorites. The first evidence of extraterrestrial life will likely be found on Mars in the future.

Key words: organic material; kerogen; SOM; meteorite; Mars; origin of life

摘 要: 球粒陨石中的有机化合物起源于星际介质, 是构成太阳星云的初始组分, 并与其他物质一起吸积形成小行星和行星。在小行星内, 有机质经历了不同程度的水蚀变和热变质作用。球粒陨石中的有机化合物尽管是非生命成因, 但组成极为复杂, 主要是类似于干酪根的大分子物质, 以及少量可溶性有机物。大部分可溶有机分子也发现于地球生物圈, 但前者可具有完全不同的 H、C、N 等同位素组成, 这也是它们来源于地球之外的重要证据。星云中宇宙线和紫外线(UV)的辐射、小行星的热变质和水蚀变, 是地外有机质演化的主要过程。球粒陨石中的有机质是地球生命起源的物质基础, 是生命起源不可或缺的重要环节。同样重要的是, 大

收稿日期: 2013-12-25; 修回日期: 2014-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目“微陨石撞击模拟及其在“嫦娥一号”光谱解译中的应用”(401103031)

作者简介: 杨 晶(1986—), 女, 博士研究生, 主要从事陨石学、天体化学、比较行星学研究。E-mail: yangjing@mail.iggcas.ac.cn

* 通讯作者简介: 林杨挺(1962—), 男, 研究员, 主要从事天体化学和比较行星学研究。E-mail: linyt@mail.iggcas.ac.cn

量的火星探测表明,火星历史上有过满足生命存在的基本条件,而在火星陨石中还发现了一些生物活动相关的线索。未来很可能首先在火星上发现地外生命存在的证据。

关键词:有机质;干酪根;可溶性有机分子;陨石;火星;生命起源

中图分类号:Q693;P148 文献标志码:A 文章编号:1005-2321(2014)06-0165-23

长久以来,人类一直想知道,在广袤的宇宙中,除了地球以外,其他星球上是否还存在着生命?生命是如何产生的?1957年,美国天文学家 Townes^[1]指出,宇宙空间可能存在着17种星际分子,并同时提出了探测它们的方法。1963年,首次在仙后座探测到了羟基(OH)^[2];1968年,在人马座B2星云中发现了氨分子^[3]和水分子^[4];翌年,美国一个天文小组采用43 m射电望远镜在人马座A和人马座B2星云中进一步发现了由3种元素、4个原子构成的有机分子——甲醛(H₂CO)^[5]。到1991年,科学家已陆续发现了100多种星际分子。星际有机分子的发现有助于人类了解星云及恒星的演化过程,同时也增大了外星生命存在的可能性,是当今天文学分支——空间化学的基础,星际有机分子的发现被誉为是60年代天文学的四大发现之一。

陨石是太阳系形成和演化残留的“化石”。1969年,一块碳质球粒陨石在澳大利亚Murchison小镇的上空解体,形成著名的Murchison陨石。因为是降落型陨石,样品非常新鲜,其被熔壳包裹的内部几乎未受到任何污染。Kvenvolden等^[6]首先从Murchison陨石中检测出了5种氨基酸,这些氨基酸均不具备光学活性,和地球生物圈中的氨基酸差别明显。除了各种氨基酸外,在碳质球粒陨石中还发现了组成核酸的碱基,它们与地球上DNA中的碱基也存在差异^[7-8]。由于碳质球粒陨石富含有机质,特别是一些降落型陨石非常新鲜,成为研究地外有机化合物的最重要对象。另一方面,随着实验分析技术的提高,在陨石中发现越来越多类型的有机分子,仅Murchison陨石就多达上千种。分析这些有机化合物的元素组成、分子结构以及同位素组成等,是研究地外有机物的合成和演化的关键,并有助于认识宇宙的化学演化和星际环境。

本文对碳质球粒陨石中有机化合物的种类及其分子结构、同位素特征等进行总结,并对比普通球粒陨石、火星陨石中的有机物。同时,对深空探测任务,包括好奇号火星探测、隼鸟号(Hayabusa)小行星采样、深度撞击以及星尘号(Stardust)彗星采样中有机质探测任务和成果进行初步介绍,为地球生命起源研究和我国深空探测提供参考。

1 地外有机质的分类及主要分析技术

1.1 地外有机质的分类

(1)不溶性有机物(IOM)与可溶性有机物(SOM)。不溶性有机物和可溶性有机物不是专有名词,之所以在这里特别提及,是因为报道太空中有机物的文献都是以有机物的可溶性质来进行分类的。能溶解在溶剂里的就是可溶性有机物,不能溶解的就是不可溶有机物。这是相对而言的,不是绝对的性质。溶剂主要是水、脱盐质酸以及有机溶剂。(2)挥发性有机物(VOC)。指沸点在50~250℃的化合物,室温下饱和蒸汽压超过133.32 Pa,在常温下以蒸汽形式存在于空气中的一类有机物。按其化学结构的不同,可以进一步分为烷类、芳烃类、烯类、卤烃类、酯类、醛类、酮类和其他。挥发性有机物也属于可溶性有机物。(3)有机质的消光性。消光性是指有机物对光具有吸收作用。例如,地球生物圈中的20种氨基酸在可见光区域均无光吸收,但在远紫外区(<220 nm)均可对光吸收,在近紫外区(220~300 nm)只有3种氨基酸具有光吸收能力。(4)与地球有机物的主要差异。与地球上的有机物相比,太空中有机质在组成上更具有多样性。这不仅体现在相对丰度的变化,还体现在同类型陨石中不溶性以及可萃取的有机质的成分存在差异^[9]。在陨石中发现的一些有机化合物是常见的地球生物分子,但是它们是多样和随机混合的产物,与非生物过程相一致。例如,在Murchison(CM2)陨石中已经发现了超过80种同分异构和同源的氨基酸(到C₈),但只有其中20种氨基酸构成了地球生命物质的基础——蛋白质。其次是同位素组成方面。与地球有机物相比,陨石和星际尘埃粒子(IDPs)中绝大部分有机物具有富集重同位素(H、C和N)的特征。特别是在一些可溶性有机物中其 δD 值具有非常大的正异常,这与极富D同位素的星云有关,表明它们可能来源于星际空间,是其他地外有机质的初始物质。

1.2 主要分析技术

(1)样品处理方法。由于陨石中大部分有机质

是以不溶性有机大分子形式存在的,目前的实验手段还无法对其进行直接分析,因此,需要对样品进行处理,使大分子发生破裂,以便对碎片进行研究。目前主要的处理方法包括分阶段加热法、高温热解法以及化学酸蚀法。①分阶段加热法。将含有有机质的样品进行分阶段加热燃烧,然后对产物 CO_2 进行 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值的测定,借以判断不同存在形式含 C 物质的来源^[10-12]。总的来说,挥发性成分(例如,简单的有机物或吸附气体)大概在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下就能燃烧或去气;更为难熔一些的有机化合物(复杂分子,无定形碳)在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右燃烧;碳酸盐在 $400\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生分解,而结晶良好的石墨在 $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生氧化;在 $800\sim 1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 硅酸盐开始熔融,岩浆成因 C 和散裂成因 C(Spallogenic C)被释放出来。目前,分阶段燃烧法被经常用于判断火星陨石中含 C 物质的存在形式。②高温热解法(pyrolysis)。又称高温裂解,或裂解。通常指无氧气存在下,有机物质在高温条件下发生的裂解反应。此类反应常用于分析复杂有机大分子的组成以及结构等信息,其产物用裂解气相色谱-质谱等进行分析。③化学酸蚀法。指通过使用某些化学试剂破坏有机大分子的内部结构,使大分子分裂成小分子有机物的方法。这些化学试剂通常具有强氧化性,例如高锰酸钾,它能够选择性地与有机大分子发生反应,破坏不饱和键,使其断链成小分子有机物。

(2)色谱与质谱联用(GC-MS)。从地外物质中分离出来的有机质通常是混合样品,含有多种类型的不溶性和可溶性有机分子。应用 GC 将混合的地外有机质分离开来,与之相连的 MS 则检测分离开的单独化合物的分子量,为有机质的分子结构鉴定

提供确证的信息。

(3)核磁共振。核磁共振波谱法(NMR)用于地外有机质结构的鉴定。通常利用氢谱(^1H)中峰的位置和峰的积分推断分子中氢的种类和个数,以及碳谱(^{13}C)可完整地反映有机分子中各类碳核的信息。根据核磁共振的结果还可进一步研究地外有机质分子中键的形成和动态效应等。将固态 ^{13}C -NMR、交叉极化(CP)、幻角自旋(CAS)等新技术应用于地外有机质的研究,可获得更高分辨的 ^{13}C -NMR 谱图,提供有关动力学和局部化学环境的信息,以分析有机分子的形成机制和演化特征。

(4)原位分析。主要是利用纳米离子探针(Nano SIMS)对陨石中的有机质进行元素面扫描。这种研究方法可直接呈现陨石中有机物的 C、H、N 等元素及同位素的空间分布特征,并能发现极其富集某些同位素的热点区域(hot spot,和周围物质相比较具有极大的同位素异常的区域)。

(5) ^{14}C 鉴定。 ^{14}C 是放射性宇宙成因核素,半衰期为 $5\ 730$ 年。目前,主要利用 ^{14}C 对陨石中发现的有机物进行定年,并与陨石的居地年龄进行对比,以此判断有机质究竟是陨石原生物质,还是落于地表之后的污染物。

(6)实验室合成。实验中,以一定原料和条件进行有机物合成的方法。对所合成的有机分子与在太空或陨石中的有机质进行对比,以推测太空或陨石中有机质的形成途径和演化机制等。以 Fisher Tropsch-type(FTT)反应为例,反应物 CO 和 H_2 在金属催化剂(通常为 Fe 或 Co)作用下生成一系列的烃类、醇类等有机物以及 CO_2 和 H_2O 。FTT 反应被认为是陨石中可溶性烃类以及某些不溶性有机大

表 1 文章中的陨石缩写名称释义陨石缩写

Table 1 Interpretation of the meteorite abbreviation in this article

英文缩写	英文全称	释义
CC/CCs	Carbonaceous chondrite	碳质球粒陨石
CI,CM,CO,CV,CK,CR 等		依据化学成分和矿物组成划分出的碳质球粒陨石群,一共 8 个群,不同群以最先发现的陨石命名
OC/OCs	Ordinary chondrite	普通球粒陨石
UOCs	Unequilibrated ordinary chondrites	非平衡型普通球粒陨石
H		高铁普通球粒陨石
L		低铁普通球粒陨石
LL		低铁低金属普通球粒陨石
CH1,CM2,CR2,LL5-6 等		数字为陨石的岩石类型,代表陨石经历的水蚀变(1-2)和热变质程度(3-7)

分子的重要合成途径之一。

(7) 天文探测。天文观测是发现星际有机分子的重要手段, 其主要工具是射电望远镜。绝大多数星际分子是依靠分米至毫米波段的星际分子射电谱线发现的, 也有少数分子只观测到了它们的可见光和紫外、红外波段的谱线。空间天文学的发展突破了大气窗口的限制, 使得科学家能够观测到由于强烈的大气吸收而在地面无法观测到的红外、紫外等波段的谱线, 有效提高了星际有机分子的发现几率和种类。

2 碳质球粒陨石中的有机化合物

碳质球粒陨石(CC, 表 1) 最多含有 4% 的 C, 这些 C 以有机质、碳酸盐以及很少量的前太阳颗粒(例如, 金刚石、石墨和碳化硅) 等形式存在。CC 中的有机 C 含量与总 C 的含量有关并且组成复杂。在 CO, CV 和 CK 陨石中, 有机质基本上全部是由不溶性、类似于干酪根的物质组成; 但在 CI, CM 和 CR 中, 同时还存在大量的可溶性有机化合物。不溶性对可溶性有机 C 的相对丰度因陨石类别不同而不同。在最富可溶性有机物的球粒陨石中, 例如 CM2 型的 Murchison 和 Murray 陨石, 不溶性有机物质大约占有机物总体的 70% 左右, 而在其他类型中, 例如未分类的 Tagish Lake 陨石, 不溶性有机物含量可超过 99%^[13]。

2.1 不溶性有机大分子(IOM)

2.1.1 分子组成与丰度对比

CC 中绝大部分的有机 C (占总体的 70% ~ 99%) 是以复杂的、不溶性大分子的形式存在的。利用浓 HF 和浓 HCl^[14] 或者 CsF^[15] 对陨石粉末样品进行反复的萃取和去矿化可得到这些有机大分子。通过高温裂解等方法可以测定 CC 中 IOM 整体的元素组成, 结果表明, 除了 C 元素以外, 这些不溶性有机质还含有 H、O、N 和 S 等元素, 如果将 C 原子数归一化到 100, IOM 整体的元素组成为 $C_{100}H_{70-79}N_{3-4}O_{11-21}S_{1-5}$ ^[16], 与通过 Vega 1 太空飞行器得到的 Halley 彗星 CHON 粒子的平均组成—— $C_{100}H_{80}N_4O_{20}S_2$ 非常相似^[17]。这说明两者所含的有机物可能具有共同的来源。具体来说, Murchison (CM2) 中 IOM 整体的平均组成是 $C_{100}H_{71}N_3O_{12}S_2$ ^[18] 或 $C_{100}H_{48}N_{1.8}O_{12}S_2$ ^[19], 而未分类的 Tagish Lake 则为 $C_{100}H_{46}N_{10}O_{15}S_{4.5}$ ^[20]。因此, 可以看出,

在 CC 的不同化学群之间, IOM 元素组成的变化还是比较明显的。

除了有机大分子的元素组成以外, 不同化学群的 CC, 其 IOM 的丰度也有所不同。表 2 列出了 CI, CM, CR 和未分类的 Tagish Lake 陨石中 IOM 的丰度^[21]。由于球粒陨石含有的有机质都是存在于陨石的基质(matrix) 当中, 因此基质比例也需要一并考虑, 基质标准化之后, 实际上各化学群的 IOM 丰度差别并不是很明显。

表 2 碳质球粒陨石中 IOM 丰度(10^{-6})^[21]

Table 2 The abundances of insoluble organic compounds (in ppm) found in carbonaceous chondrites^[21]

Chondrites	Matrix 体积分数/%	IOM 丰度 / 10^{-6}	基质标准化后 IOM 丰度/ 10^{-6}
CI	100	约 20 000	约 20 000
CM	约 50	约 10 000	约 20 000
CR	约 35	约 5 000	约 14 280
Tagish Lake	约 80	约 18 000	约 22 500

通过研究还发现, 碳质球粒陨石所含的 IOM 的 H/C 比值与各自陨石母体所经历的热液蚀变程度相关^[16, 22], 因此, 不同化学群之间, IOM 的元素组成和丰度的差别, 应该主要是由陨石母体的次生事件造成的^[16, 23-24]。

2.1.2 分子结构

通过对 Allende (CV3)^[25-26], Murchison (CM2)^[27-31], Orgueil (CI1)^[32] 和一些南极碳质球粒陨石^[31, 33] 的高温热裂解产物进行分析后发现, 陨石中有机大分子的 C 主要是以芳香环的形式构成(图 1)。实验结果表明, 大分子物质发生热裂解之后会产生芳香烃, 例如, 苯、甲苯、烷基苯、萘、烷基萘、茚、蒽、菲、联苯以及茈等。利用交叉极化-幻角自旋¹³C 原子核磁共振光谱法(CP/MAS NMR)测定 Orgueil 和 Murchison 陨石 IOM 的芳香度, 结果表明两者的芳香烃含量都非常高, 但有所差异, 分别为 69% ~ 78% 和 61% ~ 67%^[14-15, 34]。同为不溶性有机质的地球生物成因的干酪根, 不同类型的芳香度有所差别——I 型干酪根最低, III 型最高, II 型介于两者之间, 并且同一类型干酪根的芳香度还与热演化程度有关^[35]。I 型芳香度为 5% ~ 51%, II 型普遍为 17% ~ 60%, 少数会超过 60%, 甚至 80%, III 型干酪根平均芳香度最高, 为 60% ~ 90%, 甚至可达到 100%^[35-36]。

Sephton 等^[37-39] 利用水合热解以及 SFE (超临

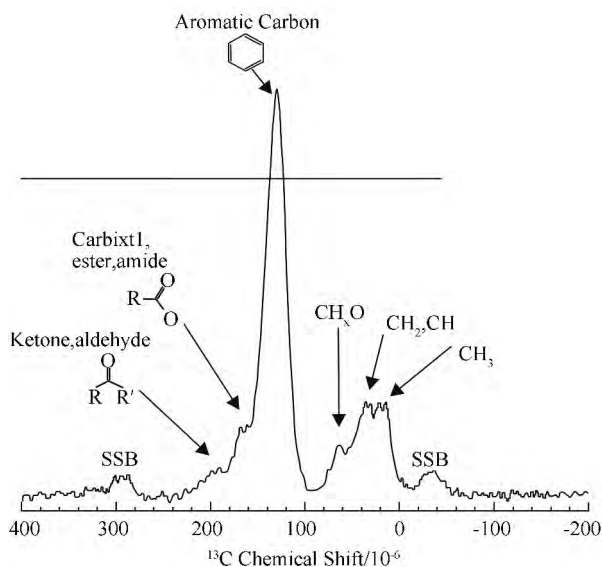


图1 Murchison 陨石 IOM 的 ^{13}C 可变振幅交叉极化光谱图
(据文献[15])

Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of Murchison IOM showing the range of organic functionalities in the insoluble carbon
图中已标出各种有机官能团的谱峰位置。

界流体萃取)方法分析了 Murchison (CM2), Cold Bokkeveld (CM2) 和 Orgueil (CI1) 中 IOM 的分子结构, 3 块陨石的水合热解产物的结构在性质上非常类似(图 2)。随后对 CI, CM 和 CR 等陨石中 IOM 的结构研究也证明了这一点^[9,15,34,40]。这说明不同陨石中的大分子物质实质上是由相同单元构成的, 而各结构单元在含量上存在的差异应该只是与陨石母体演化过程相关, 主要涉及脂肪碳向芳香碳的转化, 并在这一过程中造成了 H 的丢失^[24], 这也就意味着不同群的 CC 中的 IOM 可能具有共同的来源。这一结果与 Ehrenfreund 等^[41]认为的 CI 和 CM 陨石分别是不同母体演化而来(分别为彗星和小行星)的解释不一致。

除主体芳香烃以外, CC 大分子有机质中还含有相当大数量的脂肪烃类。热解分析表明, 这些脂肪烃是以氢化芳香环和短链烷基取代物或者桥连基的形式位于芳香网络的内部或周围^[25-26,28,30-33]。NMR 研究还表明, 大量的脂肪族以短的、支链的形式与中心的芳香环相连接^[14-15,34]。

地外 IOM 与地球上的干酪根同为不溶性有机大分子, 前者是非生物成因, 后者是生物成因。虽然溶解性质上相似, 但二者的结构有所差别。通过红外光谱、X 射线衍射、电子自旋共振和 NMR 等方法

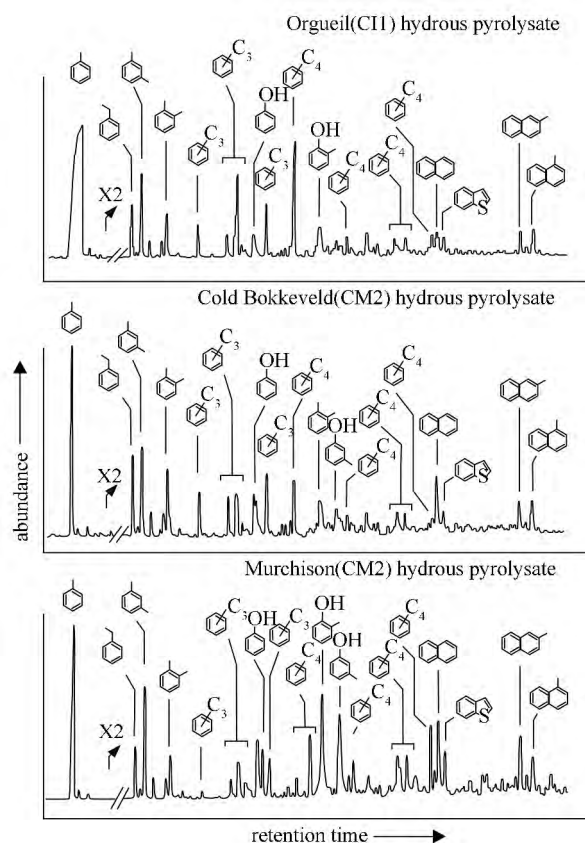


图2 Orgueil (CI1), Cold Bokkeveld (CM2) 和 Murchison (CM2) 陨石水合热解超临界萃取提取物的 GC-MS 分析结果
(据文献[39])

Fig. 2 GC-MS analyses of SFE extracts of the hydrous pyrolysates from Orgueil (CI1), Cold Bokkeveld (CM2) and Murchison (CM2)

//表示显示的是一部分凝聚基线。3 块陨石的水合热解-SFE 提取物的结构非常相似。

研究发现, 腐殖型干酪根 (III 型) 以稠合芳香环为骨架, 并以羰基、氧原子为桥连接甲基、短链烷烃或羟基等外围结构, 结构上类似于地外 IOM; 但腐泥型干酪根 (I 型) 的结构差别则较为明显, 它主要由脂肪环构成, 并通过聚亚甲基桥连外围的直链脂肪结构^[42-43]。

2.1.3 同位素组成

最初对 CC 中的 IOM 进行较为详细的同位素分析是比较困难的, 常规的实验方法 C (燃烧)-IRMS (稳定同位素比例质谱) 和 GC-IRMS 不能同时得到其分子结构和同位素两方面的信息, 因此, 通常只能将 IOM 作为整体进行研究。随着实验技术的进步, 分阶段燃烧分析^[12,44] 和热裂解产物-CSIA (有机单体同位素分析)^[37] 两种方法被广泛运用, 使

得科学家们能够同时获得有机大分子各个不同碎片的结构和同位素数据, 方便进行对比和综合分析。

图 3(a,b) 显示的是 Alexander 等^[16,23] 对 CC 中 IOM 整体的 C、H、N 同位素的研究结果。可以看出, 大部分 CCs 的 IOM 都富集 D 和 ^{15}N 同位素, 其他的实验结果也是如此^[45-47]。而生物成因的干酪根则亏损 D 同位素 (δD 约 -140‰), 虽然富集 ^{15}N , 但富集程度明显低于地外 IOM, $\delta^{15}\text{N}$ 值仅为 7‰ 左右^[48]。目前, 普遍认为地外有机物富集 D 和 ^{15}N 是星际介质 (ISM)^[49-53] 或前太阳系^[54] 低温化学作用的产物。如果事实如此, 那么所有球粒陨石在增生吸积初始阶段都应具有相同的有机成分, 而陨石之间特别是同一化学群不同陨石之间的差异则应归因于陨石母体次生事件的影响^[16]。

对 3 块具有不同水蚀变程度的 Tagish Lake 陨石样品的研究显示, IOM 的 δD 值会随着陨石水蚀变程度的提高而降低 (1844‰ — 1470‰ — 992‰)^[24]; 在 CO 和 CV 陨石中, IOM 的 H、N 和 O 的元素丰度, 以及 D 和 ^{15}N 的富集程度也都随着陨石变质作用的升高而降低^[16]。但另一方面, 在 CI、CM 和 CR 碳质球粒陨石的化学群内部或在不同化学群之间, IOM 的同位素组成与水蚀变程度却又没有明显的相关性^[16], 例如同位素异常程度最大的 CM 型陨石 Bells, 其所受蚀变程度并不是最小的。综合以上的研究结果, 可知陨石母体的水蚀变作用

确实能够影响 IOM 的同位素组成, 但并不是唯一因素, 对陨石中 IOM 的进一步研究将可能提供其演化的更多线索。

从图 3(a) 中还可以发现, IOM 整体的 δD 与 $\delta^{15}\text{N}$ 值之间存在一定的相关性。在异常程度较低的 CMs 中, δD 与 $\delta^{15}\text{N}$ 值上升幅度较大; CIs 比较靠近这一趋势线, 但经过加热的 CMs、Tagish Lake 以及 WIS 91600 陨石则相对更富集 ^{15}N 、亏损 D; 如果 CRs 和 Bells 陨石也落在 CMs 形成的这条趋势线上, 在 δD 值接近 3000‰ 时, 斜率将趋于平缓。另外, N 与 C 同位素之间也可能具有较弱的负相关性, 如果认为 Bells 与其他 CMs 落在一条趋势线上, 那么同样, 该趋势线经过 CRs, CIs 靠近趋势线, 但经过加热的 CM, Tagish Lake 和 WIS 91600 则偏离趋势线 (图 3b)。但到目前为止, 造成这种相关性的原因尚不清楚。

对于 C 同位素, 可利用热裂解—CSIA 方法分析 IOM 裂解产物的 C 同位素分布。图 4 表示的是 Orgueil (CI1)、Cold Bokkeveld (CM2) 和 Murchison (CM2) 这 3 块碳质球粒陨石的 C 同位素数据^[37,39,55]。可以看出, 即使有机分子之间只相差了 1 或 2 个碳原子数, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值都具有较大和系统性的差异; Cold Bokkeveld 陨石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化程度最大, 达到了 27‰ 。另外, $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异会随着 C 原子数的增加发生变化: 在 Murchison 中, $\delta^{13}\text{C}$ 值随

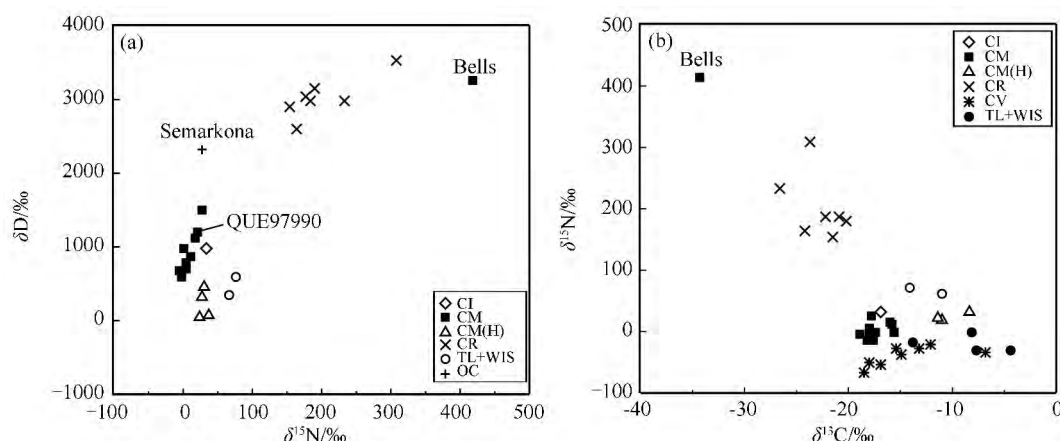


图 3 CCs 中 IOM 的 C、H、N 同位素之间的相关性
(据文献^[23])

Fig. 3 Possible relationships between H, N and C isotopes in chondritic IOM

(a)— $\delta^{15}\text{N}$ - δD 图。大部分 CMs 的 H 和 N 同位素呈现斜率较大的线性趋势, 如果 Bells 为这一趋势的一部分, δD 值接近 3000‰ 时, 斜率将趋于平缓, 且 CR IOM 也落在这一趋势线上, CIs 与 Semarkona 靠近趋势线, 但经过加热的 CM, Tagish Lake 和 WIS 91600 则偏离该趋势线。(b)— $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ 图。如果 Bells 与其他 CMs 来源一致, 连接它们的趋势线同样经过 CRs, CIs 靠近趋势线, 但经过加热的 CM, Tagish Lake 和 WIS 91600 则偏离该趋势线。图中 CM(H) 代表经过加热的 CM 型陨石, TL+WIS 代表 Tagish Lake 和 WIS 91600 陨石。

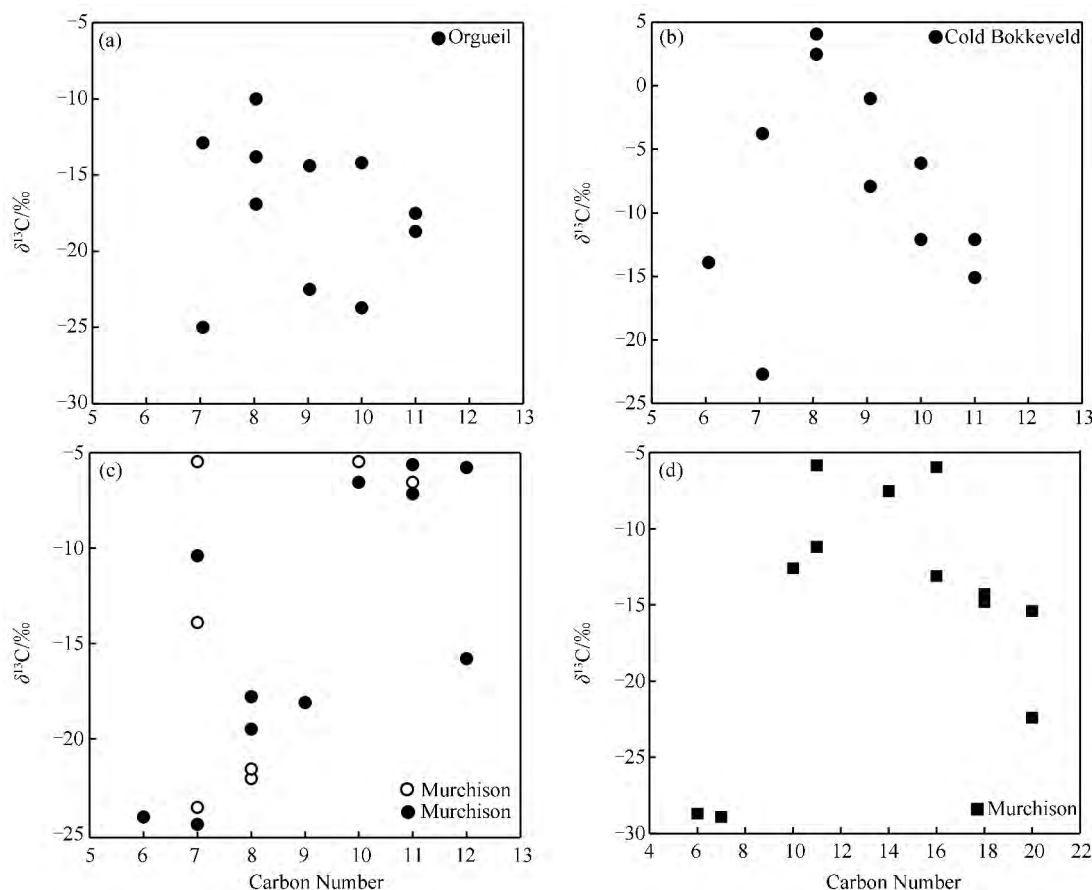


图4 IOM 裂解产物中芳香族和多环芳香族化合物单体的稳定 C 同位素组成随 C 原子数变化的趋势
(据文献[37, 39, 55-66])

Fig. 4 Carbon stable-isotope compositions of individual aromatic and polycyclic aromatic compounds, plotted against carbon number

(a)—Orgueil(CI1); (b)—Cold Bokkeveld(CM2); (c)—Murchison(CM2), 其中实心符号采用水合裂解方法, 空心符号代用在线裂解 GC-MS 方法; (d)—Murchison。

着 C 原子数的增加而增大; 而 Cold Bokkeveld, 在 C 原子数大于 7 时, $\delta^{13}\text{C}$ 值会随着 C 原子数的增加而减小; Orgueil 也具有与 Cold Bokkeveld 类似的特征。有机大分子的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 C 原子数之间的相关性说明, 在热裂解过程中, 形成和破坏 C—C 化合键的过程中发生了明显的同位素动力分馏。比较不同研究小组得到的 Murchison 陨石的实验结果 (图 4c、d), 可以发现 C 同位素明显具有两种变化趋势: 低分子量化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随碳原子数的增加而增加, 而高分子化合物则降低。与之相比, 地球上干酪根的裂解产物, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值会随碳原子数的增加而增加, 明显不同于地外 IOM, 特别是 C 原子数大于 7 的情况。Sephton 和 Gilmour^[56] 认为, 地外 IOM 的 C 同位素组成变化趋势说明, 有机分子的碳骨架是在低温的富含有机质的星际颗粒的幔部形成的。在这一限定环境中, 宇宙射线辐射引起的反应在同时

产生和破坏着有机质, 使得最终存留的有机质非常复杂。在星云坍缩之后, 这些复杂的有机质加入到碳质球粒陨石的形成过程中, 成为碳质球粒陨石的原始吸积物质。

对可能源于彗星的无水 IDPs 进行同位素面扫描, 可发现呈星点状分布的具有极大富集 D 和 ^{15}N 的有机物 (hot spot)。相比之下, 源自小行星带的陨石, 其有机物热点区域的同位素异常程度值较小^[49, 57]。一般认为这种差异可能反映了陨石母体经历了更为强烈的蚀变作用以及可能的星云作用^[58]。但是, 近期在 GRO 95577 和 EET 92042 以及 Bells 陨石中发现 D 和 ^{15}N 的异常值基本持平于 IDPs 的有机质同位素异常热点: $\delta\text{D} = 9\,700\text{‰} \sim 19\,400\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N} = 1\,510\text{‰} \sim 3\,200\text{‰}$; 3 块陨石 IOM 整体的 $\delta\text{D} = 3\,000\text{‰}$ ^[59]。

2.2 可溶性有机物(SOM)

CCs 中的 SOM 组成极为复杂, 其化合物种类可能超过了 46 000 种, 总体平均组成近似为 $C_{100}H_{155}N_3O_{20}S_3$ [60]。在 Murchison (CM2) 陨石中, SOM 具有较高的丰度, 占到有机物总量的 30% 左右, 含量大约为 $4\,000 \times 10^{-6}$; 已明确鉴定出的分子种类超过上千种, 从只能溶解在部分有机溶剂中、且 C 原子数可达到 30 的非极性烃类, 至甲烷、甲酸这类可溶于水的小分子 [13]。CCs 中的 SOM 主要包括以下几种类型: 氨基酸、吡啶羧酸、胺类和脂肪族酰胺、羧酸、脂肪族二元羧酸、磺酸、有机磷酸、乙醇和羰基化合物、羟基酸和酮酸、多元醇以及烃类化合物等。大部分种类的 SOM 具有多个同分异构体形式, 这与地球生物成因有机质明显不同。这种多样性被认为是陨石中可溶性有机质的原生特性。

2.2.1 丰度模式分布

图 5 表示的是 Ivuna (CI)、Murchison (CM2)、Bells (CM2)、GRA95229 (CR2), 以及未分类的 Tagish Lake 陨石中主要可溶性有机质的丰度分布 [47, 61-63]。通过比较可以看出不同化学群的 CC 之间甚至是同类型的 CC 之间, 其 SOM 的丰度模式具有明显差别。在 Murchison 中, 羧酸的丰度最大, 达到 3 000 nmol/g, 烃类的丰度次之; 而同样为 CM2 型的 Bells 陨石中, 羟基酸的含量最高。在 Ivuna (CI) 中, 氨的含量为 5 300 nmol/g, 是丰度最大的一

类可溶性化合物, 而在 Murchison 陨石中丰度位于次席的烃类化合物, 在 Ivuna 中仅有 221 nmol/g。另外 CR2 型陨石具有特殊的 SOM 的丰度模式, 以水溶性化合物和含 N 种类为主, 这不仅是明显区别于 Murchison, 甚至在以往研究过的任何碳质球粒陨石中都没有类似的 SOM 含量组成。在 CR 中, 氨和氨基酸分别是丰度最大的单分子和化合物, 而烃类和含 O 分子, 例如羧酸, 则丰度要较 CIs 和 CMs 少几个数量级。

不仅是不同种类的 SOM 的丰度模式存在差别, 即便是同类化合物, 其分布特征也有所不同。例如氨基酸这类化合物, 在 CM2s 中, α -氨基酸的含量最大; 而 β -丙氨酸则是 CI 中丰度最高的氨基酸 [41], 其他非 α -氨基酸在 Orgueil 和 Ivuna 中的含量也要明显高于 CM2s; 未分类的 Tagish Lake, 其氨基酸的丰度远低于 Murchison (CM2), 大约相差 3 个数量级, 并且种类较少, 只存在 3 种线型同系物: 甘氨酸、丙氨酸以及 α -氨基-n-丁酸 [47]。

2.2.2 同位素组成

图 6 是 Murchison 陨石中主要 SOM 种类的 C 和 H 同位素组成 [64]。对于 C 同位素, 大部分可溶性化合物富集 ^{13}C , 其中氨基酸的 $\delta^{13}C$ 值具有最大的正异常, 为 20‰~50‰ 左右 [65]; 但烃类化合物则与之相反, 研究结果显示其亏损 ^{13}C [37, 66-68]。H 同位

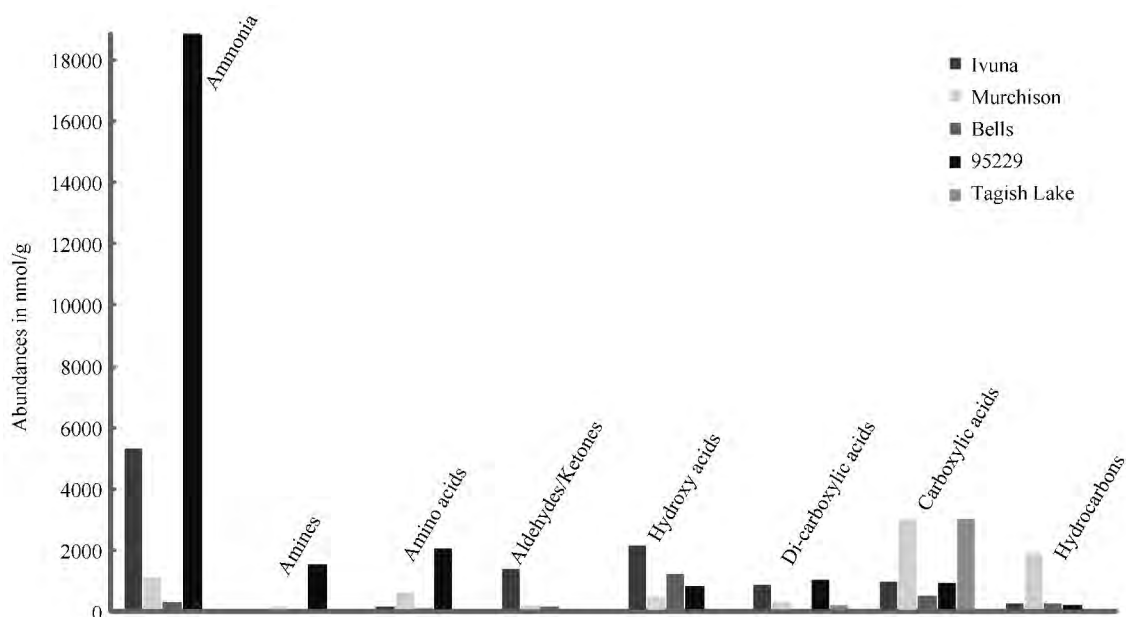


图 5 不同化学群碳质球粒陨石中主要可溶性有机物的丰度分布模式

(据文献[47, 61-63]修改)

Fig. 5 The abundances of soluble organic compounds (in nmol/g) found in carbonaceous chondrites

丰度单位是 nmol/g。Ivuna 为 CI 型陨石, Murchison 为 CM2, Bells 为 CM2, 95229 为 CR2, Tagish Lake 为未分类陨石。

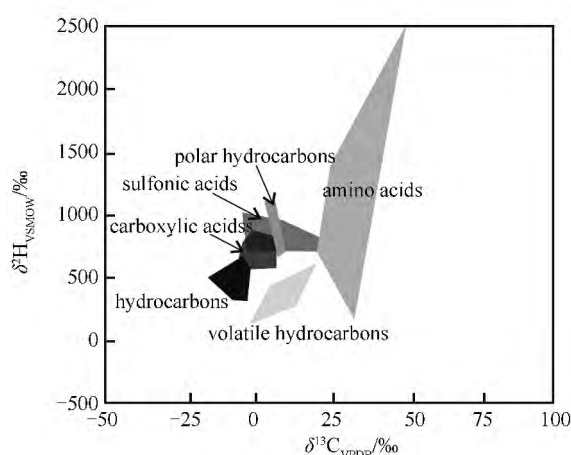


图6 Murchison(CM2)陨石中主要可溶性有机质的C、H同位素组成
(据文献[64]修改)

Fig. 6 Carbon and hydrogen isotopic values for some kind of soluble organic material in Murchison(CM2) meteorite

素方面, Murchison 含有的所有 SOM 均富集 D 同位素, 尤其是氨基酸, δD 值可达到 2 448‰, 并且其变化范围也最大, 为 100‰~2 448‰。与 Murchison 相比, 水蚀变程度相对较低的 CR 型陨石 GRA 95229 中, 氨基酸更为富集 D 同位素, 例如 2-氨基异丁酸的 δD 值高达 7 245‰^[69]。同 IOM 一样, 富集 D 同位素说明 CCs 中的 SOM 或它们的初始物质, 特别是氨基酸, 是在温度极低的 ISM 或外太阳系的环境中形成的^[70]。除 C 和 H 同位素, 对含 N 化合物的同位素分析表明, SOM 同样富集 ^{15}N 。如氨基酸, 在 Murchison 陨石中其 $\delta^{15}N$ 值为 37‰~184‰^[71]; 此外, Murchison 陨石所含的胺类物质, 其整体的 $\delta^{15}N$ 值为 93.4‰^[72]。

研究还发现, 在某些种类的 SOM 中, C 和 H 同位素组成会随着 C 原子数的变化而发生系统性的改变。例如, α -氨基酸, 其 α -甲基化合物 $\delta^{13}C$ 值要高于 α -H 氨基酸系列, 而且亚群同系物的 $\delta^{13}C$ 值会随着链长的增加而降低(图 7); 但非 α -氨基酸则没有类似趋势, β -氨基酸的 $\delta^{13}C$ 值会随着链长的增长而增加^[73]。普遍认为 α -氨基酸是在陨石母体水蚀变期间, 由乙醛、酮、氨水和 HCN 通过 Strecker 反应形成的(公式(1))^[74]。Strecker 法是实验室制备 α -氨基酸的常用方法, 而且在此反应中, ^{13}C 富集程度会随着烷基链 C 原子数的增加而降低, 这符合 CCs 中 α -氨基酸的 C 同位素特征。因此, β -氨基酸肯定是通过其他途径合成的, 如向不饱和氰基衍生

物的双键上添加氨分子而形成(公式(2))^[75]。对于 H 同位素, 对两块 CM 型(Murchison 和 Murray)和一块 CR 型(GRA 95229)陨石的实验结果显示, 直链氨基酸的 D 富集程度会随着 C 原子数的增加而升高, 而且同一陨石中的支链氨基酸较直链氨基酸和 IOM 整体都更为富集 D 同位素^[69, 76]。D 同位素的这种变化可能说明, 在合成过程中或之后, 氨基酸与陨石母体中的含水流体发生了同位素交换作用。

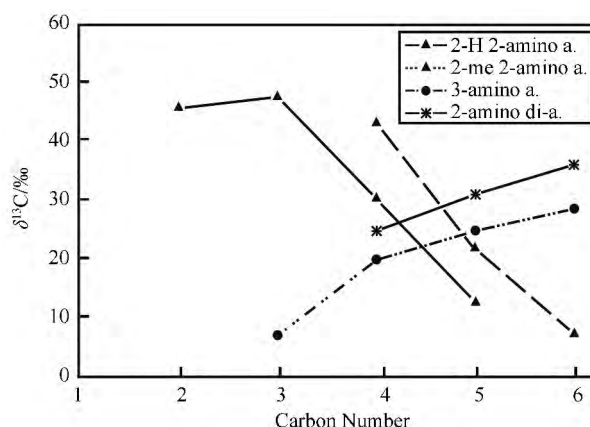
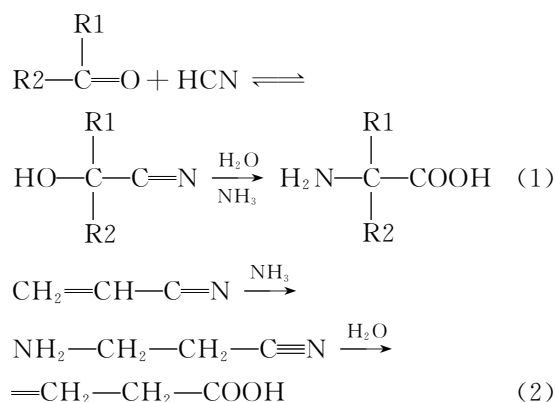


图7 Murchison 陨石中几种氨基酸的 $\delta^{13}C$ 值与 C 原子数的关系
(据文献[73])

Fig. 7 Plot of $\delta^{13}C$ values vs. C number for 2-H-2-amino acids, 2-methyl-2-amino acids, 3-amino acids and 2-amino dicarboxylic acids

α -氨基酸的 $\delta^{13}C$ 值随 C 原子数的增加而降低, 而非 α -氨基酸则升高; 2-H-2-氨基酸(实线-三角形), 2-甲基-2-氨基酸(虚线-三角形), 3-氨基酸(虚线-点线-实心圆)和 2-氨基二羧酸(灰线-雪花形)。



和氨基酸类似, 羧酸的 H 同位素组成也是随着 C 原子数的改变而改变, 支链羧酸较直链羧酸更为富集 D^[24, 77]。同样, 羧酸富集 D 同位素说明它或它的原始物质是低温化学作用的产物, 这似乎意味着羧酸是通过氨基酸简单转化形成的^[70]。但羧酸的 C 同位素组成却又与之矛盾, Murchison 陨石直链

羧酸的 ^{13}C 异常程度随着C原子数的增加而降低至接近于IOM的C同位素组成^[77]。根据羧酸的C、H同位素特征, Murchison和Murray陨石中所含的羧酸, 很有可能与IOM的脂肪族成分有关, 甚至就是形成自IOM的脂肪族成分^[24,78]。Murchison陨石以及一块Tagish Lake样品(11h)中C同位素组成以及随碳链长度发生的变化趋势(图8)说明, 在母体热液蚀变过程中, 羧酸与非有机质C发生了C同位素交换, 如溶解的 CO_2 和碳酸盐^[24]。

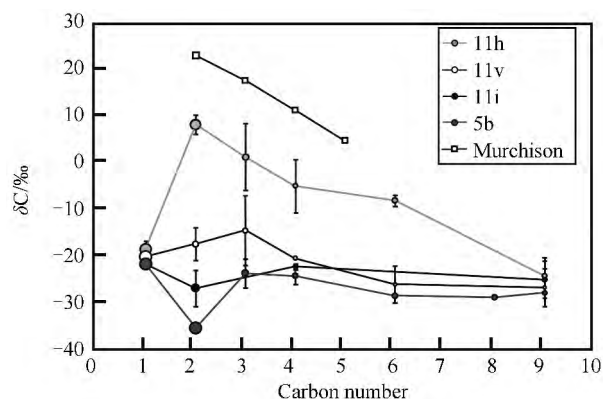


图8 Tagish Lake和Murchison陨石中一元羧酸的C同位素组成

(据文献[24,66]修改)

Fig.8 C isotopic composition of monocarboxylic acids in the Tagish Lake and Murchison meteorite

Tagish Lake的一块样品11h与Murchison陨石所含有的一元羧酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随C原子数的增加而降低。图标的大小代表相对丰度(据参考文献[24])。

2.2.3 氨基酸的镜像结构过剩

在CC中发现的绝大部分氨基酸都具有手性结构, 也就是拥有两个不可重叠的镜像结构(左旋L, 右旋D)。除少数例外, 地球生物的氨基酸都只有左旋结构, 但通过非生物过程形成的氨基酸则为外消旋(同等比例的L和D混合), 因此氨基酸的分子结构可以用来辨别陨石中的氨基酸是否为地球污染物。但自20世纪90年代以来, 陆续在Murchison和Murray陨石中发现了非外消旋的 α -二烷基氨基酸, 其L-异缬氨酸的过剩值(L-ee)从0变化至15.2%^[79-81]。这是一个非常重大的发现, 因为在CMs母体中由非生物过程(例如, Strecker反应)所形成的异缬氨酸和其他的 α -二烷基氨基酸, 理论上应该是具有外消旋性质的。但同时也必须承认, 由于陨石中氨基酸很难在富水和辐射条件下通过地质作用快速消旋^[82], 因此这些氨基酸所呈现的对映体过剩特征自其形成之初就应存在, 并在陨石中一直

保存下来。目前对映体过剩的原因尚不清楚, 有科学家认为, 可能是氨基酸在合成过程中受到了UV圆偏振光的照射而发生了不对称光分解造成的^[71,79,83]。

Glavin和Dworkin^[84]对Orgueil(CI1)、Murchison(CM2)以及两块CR型陨石(EET 92042和QUE 99177)中的氨基酸进行了分析。Orgueil和Murchison中的L-ee(%)分别为15.2和18.5, 而基本未遭受水蚀变影响的EET 92042和QUE 99177陨石中的氨基酸在误差范围内呈现外消旋特征。基于这个结果, 他们认为, UV圆偏振光并不是造成L-异缬氨酸存在过剩的主要机制, 而应是母体的水蚀变作用通过矿物结晶^[85-86]或不对称催化反应^[87]放大了异缬氨酸形成时并不明显的不对称特征。为了进一步确定水蚀变的作用, Glavin等^[88]对Orgueil(CI1)、SCO 06043(CM1)、MET 01070(CM1)、GRO 95577(CR1)、Murchison(CM2)、Lewis Cliffs 90500(CM2)、Lonewolf Nunataks 94102(CM2)、EET 92042(CR2)以及QUE 99177(CR3)的氨基酸左旋对映体过剩进行了系统研究。结果显示, 除Murchison陨石, 水蚀变程度越高的样品, 其异缬氨酸的L-ee值越大, 再一次验证了母体水蚀变作用可以放大氨基酸左旋体的过剩程度。

2.3 彗星中的有机质

IDPs可能来源于彗星^[89-90]。O同位素研究表明, 含水IDPs的母体与1-2型CC同源; 无水IDPs的 ^{16}O 含量变化与无水CC和彗星Wild 2的变化结果相一致^[91]。因此, CC很可能来源于彗星, 或其母体与彗星同源。另外, 彗星可以保留太阳系最原始物质, 对彗星有机物的研究有助于了解太阳系有机物质的来源及其类型、同位素组成等信息。以著名的星辰号(Stardust)、深度撞击(Deep Impact)和乔托号(Grigg-Skjellerup collection)等深空探测任务为例, 研究分析表明彗星存在水冰、HCN、 H_2CO 、 CH_3OH , 以及芳香碳、脂肪碳、烯碳和含杂原子(N、S等)官能团的化合物, 例如酰胺、羧酸和乙醇或乙酰^[92-93]等。相对于地球有机质, 彗星有机质非常富集D和 ^{15}N , 例如Wild 2彗星含有的有机质, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 最高为1200‰, δD 值可达1000‰^[94]。已知生命形式的形成依靠有机质和水, 而目前的研究表明彗星富含有机分子和水, 因此彗星有可能成为原始细菌形成和繁殖的温床, 并在和地球发生近距离掠过或撞击的过程中将生命带给地球。

2.4 最新发现

Pizzarello 和他的同事们对 Sutter's Mill (CM2)陨石的有机化合物进行了研究。他们通过模拟小行星母体或早期地球可能存在的热液环境,在 300 °C 和 100 MPa 条件下,对 Sutter's Mill 所含的 IOM 进行长达 6 d 的热液(热水)分解。GC-MS 的分析结果显示,经热液处理的 IOM 释放出了多种水溶和溶剂可溶性的有机化合物,特别是聚醚和聚醚酯这两类含 O 化合物,之前没有在其他任何 CCs 中有过报道^[95]。

基于实验结果,Pizzarello 等^[95]认为,地外有机物对行星环境的贡献可能要比之前设想的大得多。早期地球不仅可以通过吸积 CCs 中的 SOM 直接进行有机分子演化,还可在更为漫长的时间里,经由自身的热液环境,诱使 IOM 发生蚀变、改造,释放或者重新合成新的 SOM(例如,聚醚等)。这一实验的重要意义在于促使人们从一个全新的角度考虑早期地球生命利用地外有机物的可能途径。如果后续实验能够证明 IOM 经过热液处理或其他途径能够释放或重新合成氨基酸等生命必须的有机分子,那么地球生命来自于星际空间的可能性将大大增加。

3 普通球粒陨石中的有机化合物

在普通球粒陨石(OC)中,C 通常以石墨或金刚石的形式存在^[96],而有机质通常不被认为是普通球粒陨石 C 的重要组成部分。一般来说,4-6 型的普通球粒陨石都经历了高温变质作用(600~950 °C)^[97],因此,4-6 型陨石会亏损挥发性有机化合物,例如,CC 中丰度最高的可溶性有机物——氨基酸,在 4-6 型陨石中浓度可能低至 10^{-9} 级^[98]。OC 中的有机化合物类型同 CC 相似,主要还是以不溶性大分子有机物(IOM)为主^[16,23,49,99-100],少部分的可溶性有机物(SOM)主要为氨基酸和多环芳烃(PAHs)^[98,101]。对于 OC,目前的研究重点是平衡型陨石中(UOCs)的有机化合物。

不同于大多数的 1-2 型 CC,UOCs 的母体几乎没有经历会导致矿物蚀变和有机质水解的热液过程;另外,从岩石类型方面考虑,UOCs 所受的热变质作用程度最低,理论上对所含的有机物造成的影响也就最小(例如,Semarkona[LL3.0]中有机 C 含量为 3.817×10^{-6} ,Inman[L/LL3.4]有机 C 含量为 697×10^{-6})。UOCs 的岩石类型可进一步细分为

3.0~3.9,因此提供了研究陨石母体热变质作用对有机物结构和同位素组成影响的理想样品。Quirico 等^[102]利用拉曼光谱研究 6 块 UOCs 中有机质的成熟度,包括 Semarkona [LL3.0]、Krymka [LL3.1]、Bishunpur [L/LL3.1]、Chainpur [LL3.4]、Inman[L/LL3.4]和 Tieschitz[H/L3.6],并选择 Renazzo(CR2)作为参照。数据显示除 Inman 之外,Renazzo 和 Semarkona 以及 Semarkona 和其他 UOCs 之间,有机质的成熟度差别非常大,并且随岩石类型的升高而提高,这表明 OC 陨石母体的热变质作用可能是导致其有机质结构演化的主要机制。

(1)C 同位素。分阶段燃烧分析发现,在 200~350 °C 阶段,所有的 UOCs 所释放的 C,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -25‰ 到 -30‰,较之 Renazzo 陨石($\delta^{13}\text{C}$ 值为 -21‰)要亏损 ^{13}C 。另外,Alexander 等^[16,23]对 19 块 UOCs 进行研究发现, $\delta^{13}\text{C}$ 值与 H/C 比值线性相关(图 9b),Semarkona[LL3.0]和 WSG95300[H3.3]分别为两个端员。由于之前的研究已经确定,IOM 的 H/C 比值随着陨石热变质程度的升高而降低,因此图 9(b)清晰的证明了陨石中 IOM 的 C 同位素组成会受到热变质作用的影响,很可能是温度的升高导致 C—C 键发生了热裂解。

(2)N 同位素。Alexander 等^[16]对包括 19 块 UOCs 在内的 75 块球粒陨石中 IOM 的 N 同位素进行了系统性研究。分析结果表明 UOCs IOM 总体的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 -40‰~+30‰,变化程度远小于碳质球粒陨石: -80‰~+400‰(图 9a)。Remusat 等^[97]利用纳米离子探针对 3 块 UOCs——Semarkona[LL3.0]、Bishunpur [L/LL3.1]和 GRO 95502[L3.2]中 IOM 进行了 N 同位素面扫描,并以 Orgueil(CI1)作为参照。结果表明,3 块 UOCs 的 IOM,其 N 同位素的分布是非常不均一的;虽然也存在 μm 级大小的同位素异常热点,但在数量上远小于 Orgueil(相同分析条件)——仅发现了 3 个富集 ^{15}N 的热点:两个在 GRO 95502 中(分析面积 $800 \mu\text{m}^2$),一个在 Semarkona(分析面积 $1200 \mu\text{m}^2$),并且这 3 个热点的 ^{15}N 异常程度也都小于 Orgueil。

(3)H 同位素。无论是在 CC 中还是在 OC 中,IOM 都非常富集 D 同位素^[16]。研究显示,UOCs 中的 IOM,其总体 δD 值会随着 H/C 原子比值的下降而升高,也就是说,随着陨石热变质程度的提高, δD 值也相应增大;19 块 UOCs 样品中 IOM 的 δD

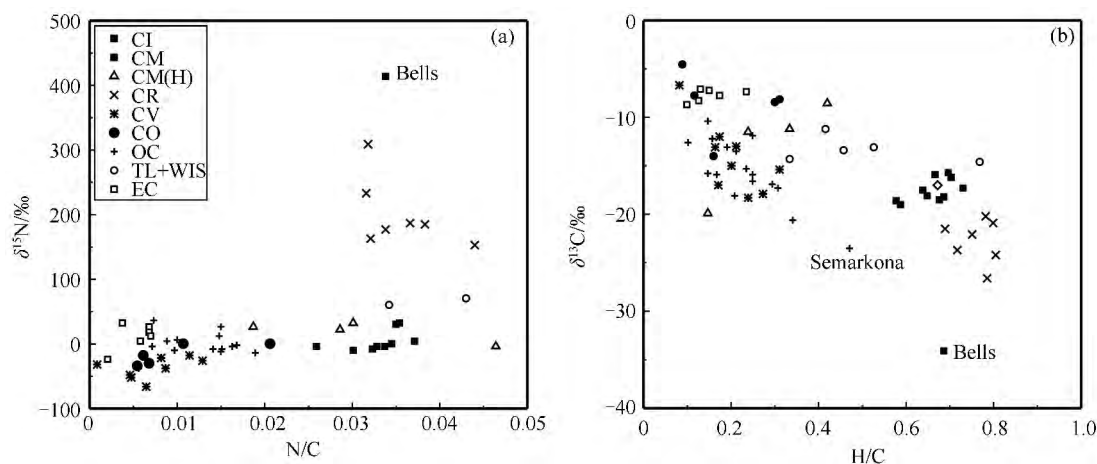
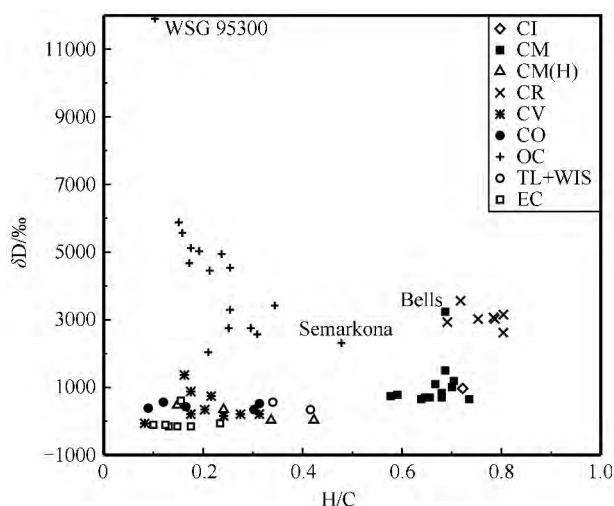


图9 陨石 IOM 中 C、N、H 元素比值 vs. 同位素组成投点图

(据文献[16])

Fig. 9 The elemental ratios vs. the isotopic compositions of C, N and H element

(a)—N/C 原子比值与 $\delta^{15}\text{N}$ 值; (b)—H/C 原子比值与 $\delta^{13}\text{C}$ 值。UOCs 的 H/C 比值线性相关于 $\delta^{13}\text{C}$ 值, Semarkona 和 WSG 95300 陨石分别为两个端员。图中 CM(H) 代表经过加热的 CM 型陨石, TL+WIS 代表 Tagish Lake 和 WIS 91600 陨石。

图10 球粒陨石中 IOM 的 H/C 原子比值与 δD 值

(据文献[16])

Fig. 10 H/C ratios vs. H isotopic compositions in chondritic IOM

在 UOCs 中, H/C 比值与 δD 线性相关, UOCs 的 δD 值变化幅度远大于 CCs。CM(H) 代表经过加热的 CM 型陨石, TL+WIS 代表 Tagish Lake 和 WIS 91600 陨石。

值在 $437\text{‰} \sim 11\,850\text{‰}$, 变化幅度远大于 CC (图 10)。上文中提到的 Remusat 等^[103] 对 N 同位素的研究实验中, 同样分析了 3 块 UOCs 和 Orgueil (CI) 的 H 同位素特征。D 同位素面扫描的结果显示, 3 块 UOCs 中 IOM 的 D 同位素分布都很不均一; 富集 D 的热点数量要少于 Orgueil, 且富集程度也低于 Orgueil (图 11), 这与 Alexander 等的实验结果不一致。

OC 中的有机物同 CC 相似, 普遍都富集 D 和 ^{15}N 同位素, 暗示了这些有机物是 ISM 或前太阳系中低温化学反应的产物。UOCs 中 IOM 的 D 富集程度随着岩石类型的升高而增大。Alexander 等^[16, 49] 认为: (1) 所有球粒陨石增生吸积的初始有机物相同; (2) 不同球粒陨石之间的同位素不均一性主要是受母体中次生事件的影响, 即热变质和水蚀变作用。但 Remusat 等^[103] 的实验结果却反映 UOCs 中的同位素异常热点数量大大少于 Orgueil。由于 Semarkona 是受到母体次生事件影响最弱的球粒陨石之一, 按照 Alexander 等的理论, 其同位素异常热点数量应该与 Orgueil 相当。不仅如此, Remusat 等找到的 3 个热点都落在 CC 中 IOM 所构成的趋势线上, 并与前太阳星云中离子-分子反应相一致 (图 12)。依据 CC、彗星和 IDP 中有机物的数据, Remusat 等推测, OC 中的 IOM 受到了微量星际有机物的混染, 符合 Aléon^[104] 提出的假说; 他们还进一步推断, CC 与 OC 中 IOM 之间的差别并不是受陨石母体演化事件的影响, 而更可能是某种前吸积机制造成的^[103]。

小行星通常被认为是 OC 的母体。日本于 2003 年发射的隼鸟号 (Hayabusa) 探测器, 在 2005 年接触到了丝川 (Itokawa) 小行星表面并利用其登陆舱成功回收了超过 1 500 个被证明来自于地外的颗粒^[105-107]。Itokawa 是 S 类型小行星 (反照率中等、以硅质为主要组成成分的小行星), 与 LL5-6 型

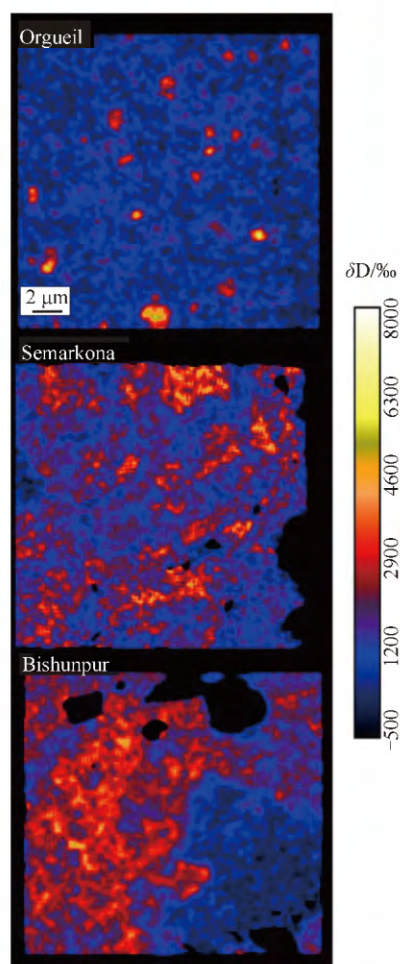


图 11 Semarkona 和 Bishunpur 陨石中 IOM 的 NanoSIMS 元素面扫描图 (据文献[103])

Fig. 11 NanoSIMS images of δD value in IOMs of Semarkona and Bishunpur

Orgueil 陨石 IOM 作为对比。所有图片的尺寸相同。UOCs IOM 的 D 同位素分布不均一,但热点数量小于 Orgueil。

普通球粒陨石的母体相似^[108]。二维高效液相色谱-高灵敏度荧光检测-飞行时间二次离子质谱的综合分析表明,隼鸟号回收颗粒所含有的甘氨酸和 D,L-丙氨酸仅为空白水平,其含量上限低于 10^{-6} ^[109]。这一结果说明,Itokawa 小行星不仅由于较强的热变质作用而基本不含有机质,而且其表面虽然遭受长期的小行星和尘粒轰击,也并未增加其有机质的含量。

4 火星陨石中的有机物

长久以来,人类一直都对火星是否存在生命抱有极大的研究热情。在众多的火星探测任务中(例

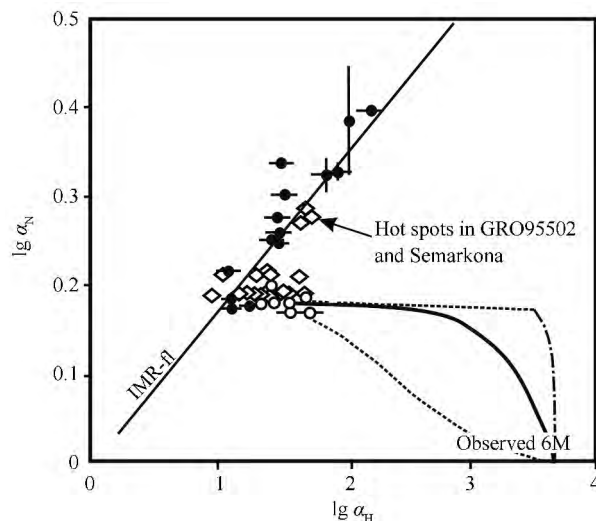


图 12 有机物和前太阳气体的 N 同位素分馏与 H 同位素分馏 (据文献[103-104]修改)

Fig. 12 The N isotopic fractionation vs. H isotopic fractionation between organics and the protosolar gas

黑色原点代表 CC 中 IOM, Hale-Bopp 中 HCN 以及 IDPs 的热点。白色圆点是已报道的 OC 全岩 IOM 数据。Remusat 等数据是空心菱形。需要注意的是,在 Semarkona 和 GRO95502 中发现的 3 个热点落在 CC 中 IOM 的离子-分子反应的分馏线上。

如,奥德赛号、火星快车、机遇号以及好奇号等),共同的目标之一就是要在火星表面岩石或土壤中寻找水或可溶性盐的存在,因为水被认为是生命存在的必要条件(例如,Brack^[110]的观点)。但是,更为关键的参数很可能是生物过程的元素特征。如果地外生命是通过与地球生命相似的起始物质以及相似的机制形成,确认 C 的存在形式也许是研究火星是否(曾经)支持生命存在的有效方法。

ALH 84001 是在南极洲 Allan Hills 发现的一块火星陨石。1996 年,David McKay 和他的同事们^[111]宣称在这块陨石中发现了包含有火星细菌的微型化石(图 13)以及多环芳烃(PAHs,占 ALH84001 中有机物总体 1%)等证据,进一步激发了火星生命研究的热情。但是随后 Jull 等人通过 C 同位素研究发现 ALH 84001 以及 EET 79001 火星陨石中的绝大部分有机物(约 80%)都是地球污染物,而非陨石原生有机物^[112]。

前人通过分阶段燃烧方法对 ALH 84001, Nakhla 两块火星陨石所含的 C 进行了分析。ALH 84001 (如图 14 和表 3)低温阶段(200~430 °C)的 $\delta^{13}C$ 值为 -22% 到 -33% ,代表的是有机成分^[112-113],但 ^{14}C 分析显示这些有机物的年龄为 5 000~7 400 a,

表 3 火星陨石 ALH 84001 分阶段燃烧实验结果^[112]

Table 3 Results of stepped-combustion experiments on Martian meteorite ALH 84001^[112]

Experiment	Temperature range/℃	<i>m</i> (C)/μg	<i>w</i> (C)/10 ⁻⁶	δ ¹³ C/‰	Fraction Modern(Fm) ¹⁴ C	¹⁴ C age /ka
0.268 g of powder, size >250 μm						
50A	75~200	8	30	-19.32±0.06		
50B	200~300	27	101	-32.89±0.01	0.372±0.023	8.0±0.5
50C	300~430	30	112	-23.43±0.01	0.524±0.019	5.2±0.3
50D	430~500	38	142	+32.25±0.01	0.127±0.021	16.6±1.3
50E	500~600	68	254	+39.96±0.03	<0.027	>28.9
50F	600~700	33	123	+22.48±0.05	0.125±0.028	16.7±1.8

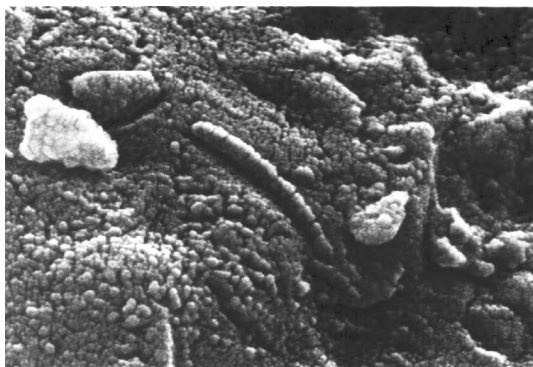


图 13 McKay 等认为在 ALH 84001 火星陨石中发现的这种链状结构可能是微型细菌化石^[111]

Fig. 13 McKay and his colleagues interpreted this chain structures in ALH 84001 as fossils of bacteria-like lifeforms^[111]

考虑到这块陨石的居地年龄为13 000 a,所以 ALH 84001 中的绝大部分有机物都是地球污染形成的; 430~600℃ 温度区间所释放出 C 富重同位素, δ¹³C 值为+32.25‰到+40‰。这与 ALH 84001 酸淋滤得到的碳酸盐成分^[114-116]以及通过离子探针 对碳酸盐颗粒的 C 同位素组成测定得到的结果一致^[117],并且这部分碳酸盐的¹⁴C 年龄较大 (>15 300 a),应为陨石原生而非地球污染物。600 ~700℃ 间释放出的 CO₂ 的 δ¹³C 平均值为+22.48‰,Jull 等^[112]解释为碳酸盐和散裂成因 (Spallogenic)C 的混合结果,但目前普遍认为散裂 成因 C 直到1 200℃ 才会释放,因此我们认为 600~700℃ 这部分 C 应该也是碳酸盐成分,可能代表了 同位素的不均一性。另外 950~1 000℃ 阶段所释 放出的非常少量的 C(0.2×10⁻⁶),可能是陨石中玻 璃所捕获(trapped)的火星大气(图 14)。

Jull 等^[118]分析了 Nakhla 的新鲜样品,一部分 直接进行全岩分阶段燃烧,另一部分经过热的(50℃)6 M HCl 淋滤之后再 进行燃烧。结果表明,全 岩直接燃烧实验(表 4),400~500℃ 释放出的 C 含

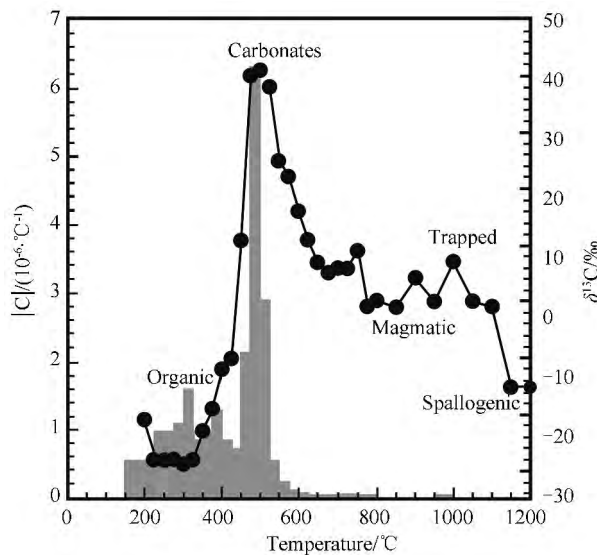


图 14 ALH 84001 火星陨石 4.5 mg 全岩粉末的分阶段燃烧结果

(据文献^[113]修改)

Fig. 14 Results from stepped combustion of 4.5 mg powdered whole rock of ALH 84001

直方图代表 C 的丰度,单位 10⁻⁶℃⁻¹,蓝色圈代表 δ¹³C 值,各 温度阶段释放的含 C 物质形式已在图中注释。

有最多的“地外”组分,其 δ¹³C 值为-17.6‰,Fm(¹⁴C)(Fraction Modern¹⁴C,现代 C 分数)为 23%现代 C,但是这部分样品含量非常低,只有 6 μg,接近 AMS(加速器质谱)的分析检测限。而对于经 6 M HCl 淋滤后的样品(图 15),低于 200℃ 部分,只含有 24%现代 C,而 300~400℃ 阶段 Fm(¹⁴C)值也只有 21%。这一结果说明,低于 200℃ 和 300~400℃ 这两部分成分可能代表了最纯净的“地外”有机 C,而 200~300℃ 部分所具有的¹³C 正异常以及较多的现代 C 说明这一阶段释放的 C 可能多为地球 污染物。因此,Jull 等^[67]认为 Nakhla 陨石中,大约 75%的有机 C 是陨石自身携带的,其 C 同位素异常 值类似于 CM2s 中的多环芳烃,可能是为非生物成

因,即来源于堆积于火星表面的陨石物质、彗星碎片和宇宙尘埃。

表 4 0.711g 全岩 Nakhla 的分阶段燃烧结果^[118]

Table 4 Results of stepped heating of 0.711 g bulk

Martian meteorite Nakhla^[118]

Temperature range/°C	m(C)/ μg	w(C)/ 10^{-6}	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	Fraction Modern(Fm) ¹⁴ C
75~200	9.3	13	-27.87 ± 0.07	0.46 ± 0.05
200~300	30	42	-21.01 ± 0.02	0.64 ± 0.02
300~400	35	49	$+20.12 \pm 0.04$	0.39 ± 0.02
400~500	5.6	8	-17.6 ± 0.1	0.23 ± 0.08
500~600	1.3	1.8	-27.2 ± 0.1	—
600~700	10.7	15	-12.9 ± 0.1	—
700~800	14.7	21	-26.7 ± 0.1	0.39 ± 0.23

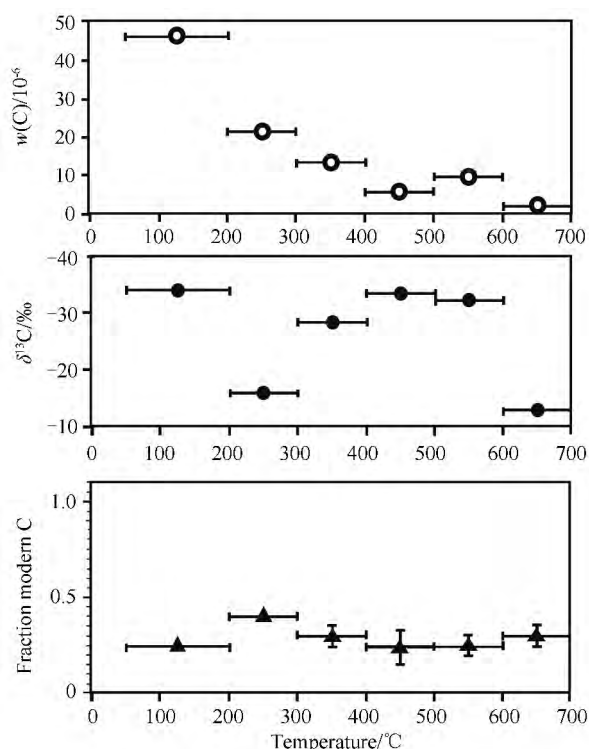


图 15 Nakhla 陨石新鲜样品中经加热的(50°C)、6 M HCl 所萃取物质的分阶段燃烧结果 (据文献^[118])

Fig. 15 Combustion in oxygen of hot 6 M HCl soluble material (50°C) from a freshly-cut sample of Nakhla C 含量以 10^{-6} 为单位, $\delta^{13}\text{C}$ 值以及现代 C 组分均以温度为横坐标。

另外,特别值得关注的是于 2011 年降落在摩洛哥的 Tissint 火星陨石。收集到的此块陨石碎片表面具有非常完整的黑色熔壳,基本没有受到地球风化作用的影响,因此这是一块非常利于研究火星含 C 物质的陨石样品(如果存在含 C 物质)。果不其

然,随着研究的深入,科学家们在 Tissint 中发现了不同产状的含 C 物质,并对研究结果进行了报道。Steele 等^[119]发现了紧邻被橄榄石斑晶所包裹的铬铁矿颗粒的、以复杂碳氢化合物形式存在的还原型 C,他们认为这种形式的 C 是通过火山作用形成的;Miyake 等^[120]观察到了嵌于多孔基质中,呈小球状和板状的 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 大小的含 C 物质,已知只有生物过程能够形成 $10\ \mu\text{m}$ 以上的 C 颗粒,因此 Miyake 等^[121]认为,他们观察到的结果有力地支持了这些含 C 物质可能是藻形细胞多糖壳残余物的假说;Lin 等^[122]也在 Tissint 陨石中发现了两种产状的含 C 物质,一种是充填在硅酸盐裂隙当中(图 16a-c),另一种是以包裹体的形式存在于冲击熔脉当中(图 16d)。激光拉曼分析显示这些含 C 成分类似于干酪根,是有机 C。Nano SIMS 50L 分析结果表明,这些有机 C 成分的 H、N、O、F、Cl、S 和 P 相对于 C 的比值要比分析所用的石墨标样高很多,比较类似于煤工作标样,甚至比煤还要富集卤族元素。纳米离子探针原位分析得到这些有机 C 成分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -33.2‰ 变化至 -14.0‰ ,平均值为 -21.4‰ ^[122],类似于地球上各种形式 C 以及火星大气^[123]、ALH 84001 陨石中碳酸盐的 C 同位素组成^[124](图 17),Lin 等^[122]认为这些有机 C 成分可能为生物成因,这一结果为火星可能(或曾经)存在生命提供了较有利的信息。另外还需注意,火星陨石 $800\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 阶段燃烧的含 C 物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常认为可代表火星幔或火星岩石圈的 $\delta^{13}\text{C}$ 值: -24.3‰ 变化至 -16.4‰ ,平均值为 $-21.2\text{‰} \pm 2.3\text{‰}$ ^[11],这与地幔的 C 同位素组成($\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$ ^[125])截然不同。理论上,类似地球与火星这样大体积的行星,起始物质的 C 同位素组成差异如此之大是不太可能的。Lin 等的研究结果(-21.4‰ 与 -21.2‰)可能说明,火星陨石 $800\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 阶段所释放 C 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要来自于冲击熔脉(高温高压条件下形成)包裹的有机 C 颗粒,因此不能代表火星幔的 C 同位素组成特征。

5 太空中有机物的形成和演化机制

元素组成、分子结构以及同位素组成等表明,地外有机化合物可能存在多种形成机制。Ker-ridge^[126]提出了 12 种可能产生前生命有机化合物的机制,并指出有机合成既可以发生在恒星喷出物中也能在小行星含水层等多种区域进行。由于地外

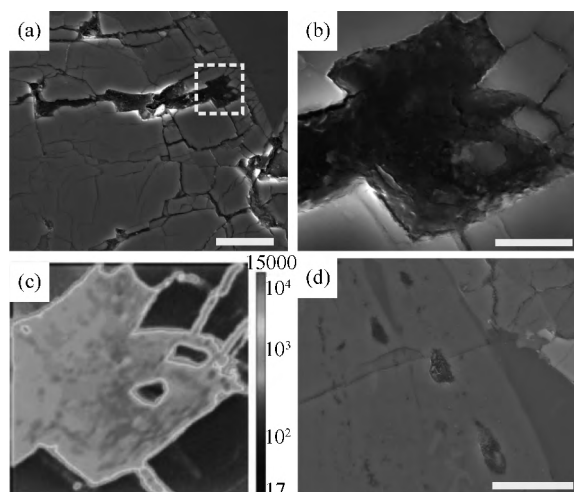


图 16 Tissint 陨石中有机 C 的 SEM 照片和 NanoSIMS 图像

(据文献[122]修改)

Fig. 16 SEM and NanoSIMS images of the organic carbon in Tissint

- (a) — 充填硅酸盐矿物裂隙中的有机 C 物质, 比例尺为 20 μm ; (b) — 方框所圈位置的放大 SEM 照片, 比例尺为 4 μm ; (c) — 方框所圈位置的纳米离子探针 C 元素面扫描图; (d) — 位于冲击熔脉中的有机 C 包裹体, 比例尺为 20 μm 。

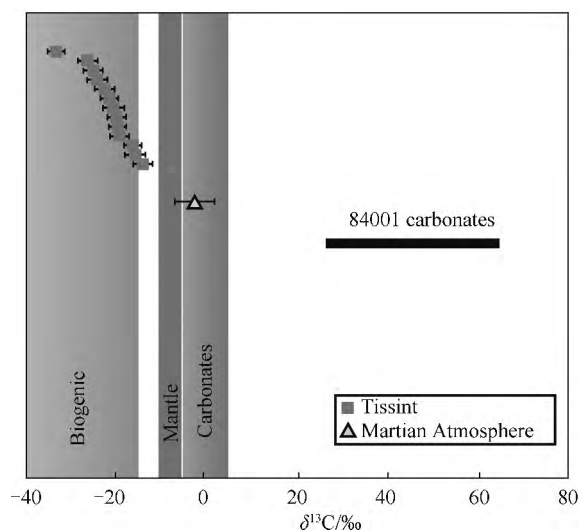


图 17 Tissint 陨石中有机 C 颗粒的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 并与火星大气和 ALH 84001 的碳酸盐以及地球各种形式 C 的 C 同位素组成进行对比

(据文献[122-124])

Fig. 17 $\delta^{13}\text{C}$ values of the organic carbon in Tissint, in comparison with those of Martian atmospheric CO_2 , ALH 84001 carbonate

有机物之间在元素组成、分子结构、同位素组成及分布等方面的显著差异, 到目前为止, 还没有任何一个单一的合成机制或合成位置能够完美地解释这种多

样性。Fischer-Tropsch-type 反应和 Miller-Urey 合成是研究较为深入的两个模型, 能够解释较多的实验结果。

5.1 Fischer-Tropsch-type(FTT)反应

FTT 反应是一种以 CO 和 H_2 气体为原料, 在催化剂和适当反应条件下制备甲烷的化工方法^[127]。它还可结合 Habor-Bosch 反应通过氢化 CO 和 N 进一步合成更为复杂的有机分子^[128]。FTT 反应可能在早期太阳星云内部合成有机物^[129], 并能产生种类繁多而且复杂的碳氢化合物^[130]。已知的太阳星云环境能够满足 FTT 反应的进行, 诸如, CO 和 H_2 分子的丰度、适合的催化剂以及温度和压力范围等^[131-133]。

但是, FTT 反应还不能解释地外有机质的很多实验分析结果。FTT 反应通常发生在催化矿物表面, 但 IOM 和陨石中的任何矿物都不存在系统的关联^[134]; 其次, FTT 反应在温度较高的内太阳系较为狭窄的区域才具有最高的合成效率^[133], 但事实上却是 IOM 在外太阳系的丰度较高; 再次, FTT 反应的主要产物是直链烷烃, 并且低温条件下以脂肪族碳氢化合物为主, 但实际陨石中的 IOM 主要为芳香烃^[135-136]; 最为明显的矛盾是同位素方面, 碳质球粒陨石中的 CO , 相对于烃类化合物和 IOM 亏损¹³ C ^[66], 但实验室得到的实际结果却是最终的合成产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于 CO , 分馏程度可达 -33.6‰ ^[130], 而且 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 C 原子数之间不具备相关性^[137]。

Johnson 等^[138]基于他们的实验结果认为, FTT 反应可能不是陨石中有机物的主要机制, 但仍有所贡献。与前人的实验不同, 他们采用了封闭的系统, 并在每个循环周期开始时补充 CO , 最为明显的区别是反应产生的 CO_2 和催化剂一起在体系内持续循环, 直到周期结束。他们的实验结果表明, C 分馏虽然与温度有关——温度越高, 产物越亏损¹³ C , 但变化并不明显。873 K 时, 相对于 CO , 催化剂颗粒表面产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值只变化了一 7.4‰ , 而在 573 K, 甚至相对 CO 富集 $+0.3\text{‰}$ 。如果将结果外推到温度更低的情况下(太阳星云温度), 产物有可能确实是较 CO 富集¹³ C , 与 Murchison 和其他陨石的实际情况一致。

5.2 Milley-Urey 合成

Milley-Urey 实验是模拟生命起源的经典实验之一, 在假设的早期地球环境下研究有机分子的非生物合成。他们在密闭的实验装置中引入了水、氢

气、甲烷和氨气,模拟早期大气的无氧状态;利用电火花模拟闪电;对反应后的混合气体冷凝,并进行分析。模拟实验合成了大量的有机化合物,约有10%到15%的C以有机化合物的形式存在。其中2%属于氨基酸,以甘氨酸最多;实验还同时合成了糖类、脂质与其他一些可构成核酸的原料^[139-141]。

射电天文学的研究结果表明,太阳系中存在乙醛、氢氰酸、氨分子和水分子这些 Miller-Urey 实验合成氨基酸所需的反应物^[75],以及紫外线或宇宙射线辐射等必需的反应条件,因此一些科学家认为太阳系内部很有可能发生 Miller-Urey 反应,而且该反应是小行星表面合成氨基酸和其他复杂有机化合物的重要机制之一^[142]。

5.3 星际成因

虽然实验室 FTT 反应和 Miller-Urey 合成或其他机制都能形成各种复杂的有机物,但它们不能产生地外有机酸、氨基酸以及不溶性有机化合物所具有的大 D、¹³C、¹⁵N 同位素异常。相较于在太阳星云内部成因的假说,地外有机质形成于星际更为合理。星际空间探测到的有机大分子,在很多方面同 CCs 中的 IOM 非常相似。星际有机大分子可在宇宙射线辐射作用下形成于硅酸盐质星际颗粒的表面^[56,142]。然后一起与其他尘埃吸积形成小行星和彗星等,它们在太阳星云阶段或小行星内部经历了不同程度的蚀变改造。

形成星际分子的主要机制可能是离子-分子反应。首先宇宙射线(cr)辐射产生离子,然后发生最重要的步骤——氢分子的离子化: $H_2 + cr \rightarrow H_2^+ + e^-$;在富集 H_2 的星际云中, $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ 。星际成因的有机分子富集 D 同位素的原因是,离子-分子交换反应放热,利于 D 分子的形成: $H_3^+ + HD \rightarrow H_2D^+ + H_2$, $H_2D^+ + CO \rightarrow DCO^+ + H_2$,等等。反应生成的简单的星际分子会在硅酸盐质的颗粒外部冷凝,形成富集有机分子的冰相幔部。随后,这些富集有机分子的冰相混合物受到紫外线的照射,发生光解作用,形成更为复杂的有机化合物,如氨基酸和多环芳烃等^[143-145]。这个过程已被多个实验室的合成反应所证实(例如 Bernstein 等^[146]和 Munoz Caro 等^[147])。选择 H_2O , CH_3OH 和 NH_3 的混合物来模拟 ISM 条件,并在 15 K 的低温下使气体冷凝成微米厚度的冰相混合物,随后用 $10^7 G_0$ 强度的 UV 照射冰相。升温后,气相色谱测定出 6 种氨基酸分子^[146-147]。Nuevo 等^[148-149]采用

H_2O , CO_2 和 NH_3 作为反应物则测定出了十多种不同的氨基酸分子。因此,富集有机质的冰相长期暴露于紫外线的辐射之中可以解释星际空间存在大量有机分子的现象。如果太阳星云是从如此富集星际物质的区域坍缩形成的,那么随后这些星际有机分子势必会加入到陨石母体吸积形成的过程中,并最终被保存下来。

6 地外有机物与地球生命

地球上的有机化合物主要存在于生物圈中。有机化合物中的 C 原子以多重的链状和环状形式排列,并与其他原子,主要是 H、N、O、P 以及 S 原子相连接。在生命系统中,这些有机化合物具有特定的结构、功能团和选择性以允许和维持生命的存在。目前所有已知的生命形式都是在有机化合物和水的基础上形成的,而这两者又都存在于原始类型陨石、小行星以及彗星等天体中,因此自然而然地,在太阳系和更广泛宇宙空间中发现的有机物总是与地球生命起源联系在一起,也可以说,研究地外有机物最重要的目的之一,就是探索宇宙化学环境中的非生物有机成分是否与行星生命的起源和演化有关,形成地球生命的起始物质是否来源于降落在地球表面的陨石和彗星中的有机物质。大部分已知的陨石有机物都能在生物圈中找到对应的物质,因此认为陨石和彗星可能提供了地球早期生命初始物质的推测具有一定的合理性。但同时需要注意,如前文所述,陨石中的有机物是随机和多样性过程的产物,其整体丰度和组成明显区别于具有特定结构的地球生物分子。目前,地球生命是否起源于地外有机物,以及地球之外是否存在生命尚无法解答,但是地外有机物的发现的确改变了人们的认识,为生命起源的研究开拓了新的天地。它表明,生命前的化学演化不仅在地球上进行过,而且在太阳系、甚至整个宇宙空间都同样进行过。因此,认识生命的起源不能仅局限于地球,而是应当与太阳系的起源以及星系的起源联系在一起。中国正在积极开展深空探测,未来如果对除地球之外太阳系最有可能存在生命的行星——火星,和木卫二、土卫二、土卫六等卫星,以及小行星、彗星等天体进行有机分子的探测,将有助于进一步了解太阳系和星际空间有机分子的形成和演化,也非常有利于拓展中国外太空探测领域,以使中国在宇宙生命探测方面跻身世界前列^[150]。

参考文献

- [1] Townes C H. Microwave and radio-frequency resonance lines of interest to radio astronomy[C]//Van de Hulst H C. International Astronomical Union. Symposium no. 4: Radio Astronomy. London: Cambridge University Press, 1957: 92-103.
- [2] Weinreb S, Barrett A H, Meeks M L, et al. Radio observations of OH in the interstellar medium[J]. Nature, 1963, 200: 829-831.
- [3] Cheung A C, Rank D M, Townes C H, et al. Detection of NH₃ molecules in the interstellar medium by their microwave emission[J]. Physical Review Letters, 1968, 21: 1701-1705.
- [4] Cheung A C, Rank D M, Townes C H, et al. Detection of water in interstellar regions by its microwave radiation[J]. Nature, 1969, 221: 626-628.
- [5] Snyder L E, Buhl D, Zuckerman B, et al. Microwave detection of interstellar formaldehyde[J]. Physical Review Letters, 1969, 22: 679-681.
- [6] Kvenvolden K, Lawless J, Pering K, et al. Evidence of extraterrestrial amino acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite[J]. Nature, 1970, 228: 923-926.
- [7] Lawless J G, Kvenvolden K A, Peterson E, et al. Amino acids indigenous to the Murray meteorite[J]. Science, 1971, 173: 626-627.
- [8] Hua L L, Kobayashi K, Ochiai E I, et al. Identification and quantification of nucleic acid bases in carbonaceous chondrites [J]. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 1986, 16: 226-227.
- [9] Cody G D, Alexander C M O D. NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69: 1085-1097.
- [10] Grady M M, Verchovsky A B, Franchi I A, et al. Light element geochemistry of the Tagish Lake CI2 chondrite: Comparison with CII and CM2 meteorites [J]. Meteoritics & Planetary Science, 2002, 37: 713-735.
- [11] Grady M M, Verchovsky A B, Wright I P. Magmatic carbon in martian meteorites: Attempts to constrain the carbon cycle on Mars[J]. International Journal of Astrobiology, 2004, 3: 117-124.
- [12] Swart P K, Grady M M, Pillinger C T. A method for the identification and elimination of contamination during carbon isotopic analyses of extraterrestrial samples[J]. Meteoritics, 1983, 18: 137-154.
- [13] Cronin J R. Clues from the origin of the Solar System: Meteorites[M]//Brack A. The Molecular Origins of Life: Assembling Pieces of the Puzzle. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998: 119-146.
- [14] Cronin J R, Pizzarello S, Frye J S. ¹³C NMR spectroscopy of the insoluble carbon of carbonaceous chondrites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 299-303.
- [15] Cody G D, Alexander C M O D, Tera F. Solid-state (¹H and ¹³C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the murchison meteorite: A self-consistent quantitative analysis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66: 1851-1865.
- [16] Alexander C M O D, Fogel M, Yabuta H, et al. The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 4380-4403.
- [17] Kissel J, Krueger F R. The organic component in dust from comet halley as measured by the puma mass spectrometer on board vega 1[J]. Nature, 1987, 326: 755-760.
- [18] Hayatsu R, Matsuoka S, Scott R G, et al. Origin of organic matter in the early solar system: vii. The organic polymer in carbonaceous chondrites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41: 1325-1339.
- [19] Zinner E. Interstellar cloud material in meteorites[M]//Kerridge J F, Mathews M S. Meteorites and the Early Solar System. Tucson, Arizona: University of Arizona Press, 1988: 956-983.
- [20] Pizzarello S, Cooper G W. Molecular and chiral analyses of some protein amino acid derivatives in the murchison and murray meteorite [J]. Meteoritics & Planetary Science, 2001, 36: 897-909.
- [21] Botta O, Bada J. Extraterrestrial organic compounds in meteorites[J]. Surveys in Geophysics, 2002, 23: 411-467.
- [22] Naraoka H, Mita H, Komiya M, et al. A chemical sequence of macromolecular organic matter in the CM chondrites[J]. Meteoritics & Planetary Science, 2004, 39: 401-406.
- [23] Alexander C M O D, Newsome S D, Fogel M L, et al. Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material: implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 4417-4437.
- [24] Herd C D K, Blinova A, Simkus D N, et al. Origin and evolution of prebiotic organic matter as inferred from the Tagish Lake meteorite[J]. Science, 2011, 332: 1304-1307.
- [25] Simmonds P G, Bauman A J, Bollin E M, et al. The unextractable organic fraction of the Pueblito de Allende meteorite: Evidence for its indigenous nature[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1969, 64: 1027-1034.
- [26] Levy R L, Wolf C J, Oró J. A gas chromatographic method for characterization of the organic content present in an inorganic matrix[J]. Journal of Chromatographic Science, 1970, 8: 524-526.
- [27] Studier M H, Hayatsu R, Anders E. Origin of organic matter in early solar system: v. Further studies of meteoritic hy-

- drocarbons and a discussion of their origin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, 36: 189-215.
- [28] Levy R L, Grayson M A, Wolf C J. The organic analysis of the Murchison meteorite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, 37: 467-483.
- [29] Biemann K. Test results on the Viking gas chromatograph-mass spectrometer experiment[J]. *Origins of Life and Evolution of the Biospheres*, 1974, 5: 417-430.
- [30] Holzer G, Oró J. Pyrolysis of organic compounds in the presence of ammonia: The Viking Mars lander site alteration experiment[J]. *Organic Geochemistry*, 1977, 1: 37-52.
- [31] Murae T. Characterization of extraterrestrial high-molecular-weight organic matter by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995, 32: 65-73.
- [32] Bandurski E L, Nagy B. The polymer-like organic material in the Orgueil meteorite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40: 1397-1406.
- [33] Komiya M, Shimoyama A, Harada K. Examination of organic compounds from insoluble organic matter isolated from some Antarctic carbonaceous chondrites by heating experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 907-914.
- [34] Gardinier A, Derenne S, Robert F, et al. Solid state CP/MAS ^{13}C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: Quantitative study[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 184: 9-21.
- [35] Wei M, Liu D, Chen D, et al. Refined determination of the structure of kerogen etc. by XRD and its significance[C]// Gilfrich J V, Noyan I C, Jenkins R, et al. *Proceedings of the Forty-Fourth Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis*. Colorado: Springer, 1998, 39: 553-560.
- [36] Kelemen S R, Afeworki M, Gorbaty M L, et al. Direct characterization of kerogen by X-ray and solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance methods[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21: 1548-1561.
- [37] Sephton M A, Pillinger C T, Gilmour I. $\delta^{13}\text{C}$ of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 1821-1828.
- [38] Sephton M A, Pillinger C T, Gilmour I. Small-scale hydrous pyrolysis of macromolecular material in meteorites[J]. *Planetary and Space Science*, 1998, 47: 181-187.
- [39] Sephton M A, Pillinger C T, Gilmour I. Aromatic moieties in meteoritic macromolecular materials: Analyses by hydrous pyrolysis and $\delta^{13}\text{C}$ of individual compounds[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 321-328.
- [40] Cody G D, Heying E, Alexander C M O D, et al. Establishing a molecular relationship between chondritic and cometary organic solids[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108: 19171-19176.
- [41] Ehrenfreund P, Glavin D P, Botta O, et al. Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna: Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2001, 98: 2138-2141.
- [42] Behar F, Vandenbroucke M. Chemical modelling of kerogens[J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11: 15-24.
- [43] Tissot B, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence* [M]. Berlin: Springer Verlag, 1984.
- [44] Kerridge J F. Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen: Evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, 64: 186-200.
- [45] Kerridge J F, Chang S, Shipp R. Isotopic characterisation of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 2527-2540.
- [46] Brown P G, Hildebrand A R, Zolensky M E, et al. The fall, recovery, orbit, and composition of the Tagish Lake meteorite: A new type of carbonaceous chondrite[J]. *Science*, 2000, 290: 320-325.
- [47] Pizzarello S, Huang Y, Becker L, et al. The organic content of the Tagish Lake meteorite[J]. *Science*, 2001, 293: 2236-2239.
- [48] 张文龙. 干酪根中各种元素的稳定同位素分析[J]. *现代科学仪器*, 2009(2): 102-104.
- [49] Alexander C M O D, Russell S S, Arden J W, et al. The origin of chondritic macromolecular organic matter: A carbon and nitrogen isotope study[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 1998, 33: 603-622.
- [50] Aikawa Y, Herbst E. Deuterium fractionation in protoplanetary disks[J]. *The Astrophysical Journal*, 1999, 526: 314-326.
- [51] Terzieva R, Herbst E. The possibility of nitrogen isotopic fractionation in interstellar clouds[J]. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2000, 317: 563-568.
- [52] Sandford S A, Bernstein M P, Dworkin J P. Assessment of the interstellar processes leading to deuterium enrichment in meteoritic organics[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2001, 36: 1117-1133.
- [53] Charnley S B, Rodgers S D. The end of interstellar chemistry as the origin of nitrogen in comets and meteorites[J]. *The Astrophysical Journal*, 2002, 569: 133-137.
- [54] Aikawa Y, Van Zadelhoff G J, Van Dishoeck E F, et al. Warm molecular layers in protoplanetary disks[J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2002, 386: 622-632.
- [55] Sephton M A, Gilmour I. Pyrolysis-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of macromolecular material in meteorites[J]. *Planetary and Space Science*, 2001, 49: 465-471.
- [56] Sephton M A, Gilmour I. Aromatic moieties in meteorites: Relics of interstellar grain processes[J]? *The Astrophysical*

- Journal, 2000, 540: 588-591.
- [57] Robert F. The D/H ratio in chondrites[J]. Space Science Reviews, 2003, 106: 87-101.
- [58] Huss G R, Meshik A P, Smith J B, et al. Presolar diamond, silicon carbide, and graphite in carbonaceous chondrites: Implications for thermal processing in the solar nebula [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67: 4823-4848.
- [59] Busemann H, Young A F, Alexander C M O D, et al. Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites[J]. Science, 2006, 312: 727-730.
- [60] Schmitt-Kopplin P, Gabelica Z, Gougeon R D, et al. High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107: 2763-2768.
- [61] Pizzarello S, Cooper G W, Flynn G J. The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles[M]//Lauretta D S, McSween H Y Jr. Meteorites and the Early Solar System II. Tucson: University of Arizona Press, 2006: 625-651.
- [62] Pizzarello S, Holmes W. Nitrogen-containing compounds in two CR2 meteorites: ^{15}N composition, molecular distribution and precursor molecules[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 2150-2162.
- [63] Pizzarello S, Wang Y, Chaban G M. A comparative study of the hydroxy acids from the Murchison, GRA 95229 and LAP 02342 meteorites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74: 6206-6217.
- [64] Gilmour I. Soluble organic matter in meteorites: An overview [EB/OL]. (2011-11) [2013-08] <http://www.lorentzcenter.nl/lc/web/2011/469/presentations/Gilmour.pdf>.
- [65] Epstein S, Krishnamurthy R V, Cronin J R, et al. Unusual stable isotope ratios in amino acid and carboxylic acid extracts from the Murchison meteorite[J]. Nature, 1987, 326: 477-479.
- [66] Yuen G, Blair N, Des Marais D J, et al. Carbon isotopic composition of individual, low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from the Murchison meteorite[J]. Nature, 1984, 307: 252-254.
- [67] Gilmour I, Pillinger C T. Isotopic composition of individual polycyclic aromatic hydrocarbons from the Murchison meteorite[J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 1994, 269: 235-240.
- [68] Gilmour I, Sephton M A, Pearson V K C T. The Tagish Lake chondrite and the interstellar parent body hypothesis [C]//Proceedings of the 32nd Lunar and Planetary Science Conference. Houston, Texas: LPI Contribution, 2001: 1969.
- [69] Pizzarello S, Huang Y, Alexandre M R. Molecular asymmetry in extraterrestrial chemistry: Insights from a pristine meteorite[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105: 3700-3704.
- [70] Alexander C M O D. A common origin for organics in meteorites and comets: Was it interstellar[J]? Proceedings of the International Astronomical Union, 2011, 280: 288-301.
- [71] Engel M H, Macko S A. Isotopic evidence for extraterrestrial non racemic amino acids in the Murchison meteorite[J]. Nature, 1997, 389: 265-268.
- [72] Pizzarello S, Feng X, Epstein S, et al. Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite: Ammonia, Amines, amino acids, and polar hydrocarbons[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58: 5579-5587.
- [73] Pizzarello S, Huang Y, Fuller M. The carbon isotopic distribution of Murchison amino acids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68: 4963-4969.
- [74] Peltzer E T, Bada J L. α -hydroxycarboxylic acids in the Murchison meteorite[J]. Nature, 1978, 272: 443-444.
- [75] Cronin J, Chang S. Organic matter in meteorites: Molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite[J]. The Chemistry of Life's Origins, 1993, 416: 209-258.
- [76] Pizzarello S, Huang Y. The deuterium enrichment of individual amino acids in carbonaceous meteorites: A case for the presolar distribution of biomolecule precursors[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69: 599-605.
- [77] Huang Y, Wang Y, Alexandre M R, et al. Molecular and compound-specific isotopic characterization of monocarboxylic acids in carbonaceous meteorites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69: 1073-1084.
- [78] Huang Y, Alexandre M R, Wang Y. Structure and isotopic ratios of aliphatic side chains in the insoluble organic matter of the Murchison carbonaceous chondrite[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 259: 517-525.
- [79] Cronin J R, Pizzarello S. Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids[J]. Science, 1997, 275: 951-955.
- [80] Pizzarello S, Cronin J R. Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64: 329-338.
- [81] Pizzarello S, Zolensky M, Turk K A. Non racemic isovaline in the Murchison meteorite: Chiral distribution and mineral association[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67: 1589-1595.
- [82] Pollock G E, Cheng C N, Cronin S E, et al. Stereoisomers of isovaline in the Murchison meteorite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975, 39: 1571-1573.
- [83] Rubenstein E, Bonner W A, Noyes H P, et al. Supernovae and life[J]. Nature, 1983, 306: 118.
- [84] Glavin D P, Dworkin J P. Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106: 5487-5492.
- [85] Blackmond D G. Asymmetric autocatalysis and its implications for the origin of homochirality[J]. Proceedings of the

- National Academy of Sciences, 2004, 101: 5732-5736.
- [86] Klusmann M, Iwamura H, Mathew S P, et al. Thermodynamic control of asymmetric amplification in amino acid catalysis[J]. *Nature*, 2006, 441: 621-623.
- [87] Soai K, Shibata T, Morioka H, et al. Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule[J]. *Nature*, 1995, 378: 767-768.
- [88] Glavin D P, Callahan M P, Dworkin J P, et al. The effects of parent body processes on amino acids in carbonaceous chondrites[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2010, 45: 1948-1972.
- [89] Brownlee D E, Joswiak D J, Schlutter D J, et al. Identification of individual cometary IDP's by thermally stepped He release[C]//Proceedings of the 26th Lunar and Planetary Science Conference. Houston, Texas: LPI Contribution, 1995: 183-184.
- [90] Bradley J P. Interplanetary dust particles[M]//Davies A M. *Treatise on Geochemistry: Vol. 1 Meteorites, Comets, and Planets*. Oxford: Elsevier, 2005: 689-711.
- [91] Aléon J, Engrand C, Leshin L A, et al. Oxygen isotopic composition of chondritic interplanetary dust particles: A genetic link between carbonaceous chondrites and comets[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 4558-4575.
- [92] Cody G D, Ade H, Alexander C M O D, et al. Quantitative organic and light-element analysis of comet 81P/Wild 2 particles using C-, N-, and O- μ -xanes[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2008, 43: 353-365.
- [93] Drobyshevski E M, Kumzerova E A, Schmidt A A. Deep impact mission to Tempel 1 favours new explosive cosmogony of comets[J]. *Astronomical and Astrophysical Transactions*, 2007, 26: 251-266.
- [94] De Gregorio B T, Stroud R M, Nittler L R, et al. Isotopic anomalies in organic nanoglobules from comet 81P/Wild 2: Comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 4454-4470.
- [95] Pizzarello S, Davidowski S K, Holland G P, et al. Processing of meteoritic organic materials as a possible analog of early molecular evolution in planetary environments[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(39): 15614-15619.
- [96] Grady M M, Pillinger C T. A preliminary investigation into the nature of carbonaceous material in ordinary chondrites[J]. *Meteoritics*, 1989, 24: 147-154.
- [97] Huss G R, Rubin A E, Grossman J N. Thermal metamorphism in chondrites[M]//Lauretta D S, McSween H Y. *Meteorites and the Early Solar System II*. Tucson, Arizona: University of Arizona Press, 2006: 567-586.
- [98] Botta O, Martins Z, Emmenegger C, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and amino acids in meteorites and ice samples from lapaz icefield, Antarctica[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2008, 43: 1465-1480.
- [99] Alexander C M O D, Arden J W, Gilmour I, et al. Organic carbon in the ordinary chondrites[C]//Abstracts and Preliminary Program for the 51st Annual Meeting of the Meteoritical Society. Houston, Texas: LPI Contribution, 1988, 665: 4.
- [100] Alexander C M O D, Arden J W, McGarvie D, et al. Stable isotopes in the ordinary chondrites: Characterisation of isotopically anomalous phases[C]//Abstracts and Preliminary Program for the 51st Annual Meeting of the Meteoritical Society. Houston, Texas: LPI Contribution, 1988, 665: 5.
- [101] Zenobi R, Philippoz J M, Zare R N, et al. Organic compounds in the forest vale, H4 ordinary chondrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 2899-2905.
- [102] Quirico E, Raynal P I, Bourot-Denise M. Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2003, 38: 795-811.
- [103] Remusat L, Piani L. H and N isotopes distribution in insoluble organic matter in ordinary chondrites: Constrains on early solar system processes[C]//Proceedings of the 44th Lunar and Planetary Science Conference. Houston, Texas: LPI Contribution, 2013:1401.
- [104] Aléon J. Multiple origins of nitrogen isotopic anomalies in meteorites and comets [J]. *The Astrophysical Journal*, 2010, 722: 1342-1351.
- [105] Fujiwara A, Kawaguchi J, Yeomans D K, et al. The rubble-pile asteroid Itokawa as observed by Hayabusa[J]. *Science*, 2006, 312: 1330-1334.
- [106] Yano H, Kubota T, Miyamoto H, et al. Touchdown of the Hayabusa spacecraft at the muses sea on Itokawa[J]. *Science*, 2006, 312: 1350-1353.
- [107] Nakamura T, Noguchi T, Tanaka M, et al. Itokawa dust particles: A direct link between S-type asteroids and ordinary chondrites[J]. *Science*, 2011, 333: 1113-1116.
- [108] Abe M, Takagi Y, Kitazato K, et al. Near-infrared spectral results of asteroid Itokawa from the Hayabusa spacecraft [J]. *Science*, 2006, 312: 1334-1338.
- [109] Naraoka H, Mita H, Kamase K, et al. Preliminary organic compound analysis of microparticles returned from asteroid 25143 Itokawa by the Hayabusa mission[J]. *Geochemical Journal*, 2012, 46: 61-72.
- [110] Brack A. Water, the spring of life[M]//Horneck G, Baumstark-Khan C. *Astrobiology. The Quest for the Conditions of Life*. Berlin: Springer, 2002: 79-88.
- [111] McKay D S, Gibson E K, Thomas-Keprta K L, et al. Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001[J]. *Science*, 1996, 273: 924-930.
- [112] Jull A J T, Courtney C, Jeffrey D A, et al. Isotopic evidence for a terrestrial source of organic compounds found in Martian meteorites Allan Hills 84001 and Elephant Moraine

- 79001[J]. *Science*, 1998, 279: 366-369.
- [113] Grady M, Pearson V, Gilmour I, et al. Identification (or otherwise) of Martian carbon in Martian meteorites[C]// *Ground Truth from Mars: Science Payoff from a Sample Return Mission*. Albuquerque, New Mexico: The Open University, 2008: 4062.
- [114] Jull A J T, Eastoe C J, Cloudt S. Isotopic composition of carbonates in the SNC meteorites, Allan Hills 84001 and Zagami[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 1997, 102: 1663-1669.
- [115] Jull A J T, Eastoe C J, Xue S, et al. Isotopic composition of carbonates in the SNC meteorites Allan Hills 84001 and Nakhla[J]. *Meteoritics*, 1995, 30: 311-318.
- [116] Romanek C S, Grady M M, Wright I P, et al. Record of fluid-rock interactions on Mars from the meteorite ALH84001[J]. *Nature*, 1994, 372: 655-657.
- [117] Valley J W, Eiler J M, Graham C M, et al. Low-temperature carbonate concretions in the martian meteorite ALH84001: Evidence from stable isotopes and mineralogy[J]. *Science*, 1997, 275: 1633-1638.
- [118] Jull A J T, Beck J W, Burr G S. Isotopic evidence for extra-terrestrial organic material in the Martian meteorite, Nakhla[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 3763-3772.
- [119] Steele A, McCubbin F M, Fries M, et al. A reduced organic carbon component in Martian basalts[J]. *Science*, 2012, 337: 212-215.
- [120] Miyake N, Wallis M K, Wallis J, et al. Carbonaceous particles in rock of the Tissint Martian meteorite[C]// *EPSC Abstract 2012*. Madrid, Spain: European Planetary Science Congress, 2012, 7: 906.
- [121] Wallis J, Wickramasinghe C, Wallis D, et al. Discovery of biological structures in the Tissint Mars meteorite[J]. *Journal of Cosmology*, 2012, 18: 8500-8505.
- [122] Lin Y, El Goresy A, Hu S, et al. NanoSims analysis of organic carbon from Mars: Evidence for a biogenetic origin[C]// *Proceedings of the 44th Lunar and Planetary Science Conference*. Houston, Texas: LPI Contribution, 2013: 1476.
- [123] Niles P B, Boynton W V, Hoffman J H, et al. Stable isotope measurements of Martian atmospheric CO₂ at the phoenix landing site[J]. *Science*, 2010, 329: 1334-1337.
- [124] Niles P B, Leshin L A, Guan Y. Microscale carbon isotope variability in ALH84001 carbonates and a discussion of possible formation environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 2931-2944.
- [125] Des Marais D J. Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Precambrian[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, 43: 555-578.
- [126] Kerridge J F. Origins of organic matter in meteorites[J]. *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic meteorites*, 1993, 6: 293-303.
- [127] Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 186: 3-12.
- [128] Hill H G M, Nuth J A. The catalytic potential of cosmic dust: Implications for prebiotic chemistry in the solar nebula and other protoplanetary systems[J]. *Astrobiology*, 2003, 3: 291-304.
- [129] Studier M H, Hayatsu R, Anders E. Origin of organic matter in early solar system: i. Hydrocarbons[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968, 32: 151-173.
- [130] Lancet M S, Anders E. Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites[J]. *Science*, 1970, 170: 980-982.
- [131] Fegley B, Jr. Chemical and physical processing of presolar materials in the solar nebula and the implications for preservation of presolar materials in comets[J]. *Space Science Reviews*, 1999, 90: 239-252.
- [132] Llorca J, Casanova I. Reaction between H₂, CO, and H₂S over Fe, Ni metal in the solar nebula: Experimental evidence for the formation of sulfur-bearing organic molecules and sulfides[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2000, 35: 841-848.
- [133] Kress M E, Tielens A G G M. The role of Fischer-Tropsch catalysis in solar nebula chemistry[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2001, 36: 75-92.
- [134] Remusat L, Guan Y, Wang Y, et al. Accretion and preservation of D-rich organic particles in carbonaceous chondrites: Evidence for important transport in the early solar system nebula[J]. *The Astrophysical Journal*, 2010, 713: 1048-1058.
- [135] Cronin J R, Pizzarello S. Aliphatic hydrocarbons of the Murchison meteorite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 2859-2868.
- [136] Sephton M A, Pillinger C T, Gilmour I. Normal alkanes in meteorites: Molecular delta ¹³C values indicate an origin by terrestrial contamination[J]. *Precambrian Research*, 2001, 106: 47-58.
- [137] McCollom T M, Seewald J S. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 243: 74-84.
- [138] Johnson N M, Elsila J E, Kopstein M, et al. Carbon isotopic fractionation in Fischer-Tropsch-Type reactions and relevance to meteorite organics[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2012, 47: 1029-1034.
- [139] Miller S L. A production of amino acids under possible primitive earth conditions[J]. *Science*, 1953, 117: 528-529.
- [140] Lazcano A, Bada J. The 1953 stanley l. Miller experiment: Fifty years of prebiotic organic chemistry[J]. *Origins of Life*

- and Evolution of the Biospheres, 2003, 33: 235-242.
- [141] Miller S L, Urey H C. Organic compound syntheses on the primitive earth: Several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied[J]. Science, 1959, 130: 245-251.
- [142] Sandford S A, Witteborn F C. The inventory of interstellar materials available for the formation of the solar system[J]. Meteoritics & Planetary Science, 1996, 31: 449-476.
- [143] Throop H B. UV photolysis, organic molecules in young disks, and the origin of meteoritic amino acids[J]. Icarus, 2011, 212: 885-895.
- [144] Hudson R L, Moore M H, Dworkin J P, et al. Amino acids from ion-irradiated nitrile-containing ices [J]. Astrobiology, 2008, 8: 771-779.
- [145] Ehrenfreund P, Charnley S B. Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early earth[J]. Astronomy and Astrophysics, 2000, 38: 427-483.
- [146] Bernstein M P, Dworkin J P, Sandford S A, et al. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues[J]. Nature, 2002, 416: 401-403.
- [147] Muñoz Caro G M, Meierhenrich U J, Schutte W A, et al. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues[J]. Nature, 2002, 416: 403-406.
- [148] Nuevo M, Chen Y J, Yih T S, et al. Amino acids formed from the UV/EUV irradiation of inorganic ices of astrophysical interest[J]. Advances in Space Research, 2007, 40: 1628-1633.
- [149] Nuevo M, Auger G, Blanot D, et al. A detailed study of the amino acids produced from the vacuum UV irradiation of interstellar ice analogs[J]. Origins of Life and Evolution of the Biospheres, 2008, 38: 37-56.
- [150] 付晓辉, 欧阳自远, 邹永廖. 太阳系生命信息探测[J]. 地学前缘, 2014, 21(1): 161-176.

欢迎向新英文刊《Geoscience Frontiers》投稿

《Geoscience Frontiers》是 2010 年获国家新闻出版总署批准的新英文刊物,由中国地质大学(北京)、北京大学主办,2010 年 10 月创刊出版。《Geoscience Frontiers》的办刊宗旨为:瞄准国际地学领域学科前沿,发表国内外地学前缘研究成果,探索地学前缘发展态势,为推动地学事业和加速我国现代化建设服务。诚邀国内外地学专家向《Geoscience Frontiers》投稿。

本刊参考文献采用著者-出版年制。

投稿系统: <http://www.elsevier.com/locate/gsf>

地址:北京市学院路 29 号 中国地质大学(北京)《Geoscience Frontiers》编辑部

邮编:100083 电话/传真:010-82322283 E-mail: geofrontier@cugb.edu.cn